

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

\*\*\*\*\*

И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев

# ХИМИЯ

## УЧЕБНИК И ЗАДАЧНИК



РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

 **Юрайт**  
Издательство

[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

УМО ВО рекомендует



**И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев**

# ХИМИЯ

## УЧЕБНИК И ЗАДАЧНИК

ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве  
учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)**

**Москва ■ Юрайт ■ 2022**

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

P75

**Авторы:**

**Росин Игорь Владимирович** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, профессор;

**Томина Людмила Дмитриевна** — кандидат химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ;

**Соловьев Сергей Николаевич** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

**Рецензенты:**

*Дунаев С. Ф.* — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

*Петрова В. З.* — доктор технических наук, профессор Московского государственного института электронной техники, заслуженный деятель науки и техники РФ, лауреат Государственной премии РФ.

**Росин, И. В.**

P75

Химия. Учебник и задачник : для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 420 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.  
ISBN 978-5-534-01536-2

В основе структуры данного учебника — восемнадцатигрупповая Периодическая таблица химических элементов, что соответствует современным требованиям к учебному курсу химии.

Помимо теоретических материалов в пособие включены вопросы для самоконтроля, обучающие тесты с правильными ответами и комментариями, примеры решения задач и задачи для их решения.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

ISBN 978-5-534-01536-2

© Росин И. В., Томина Л. Д.,

Соловьев С. Н., 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

## Оглавление

Предисловие .....	7
Список обозначений и единицы измерения .....	9

### Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

<b>Глава 1. Основные понятия и законы химии .....</b>	<b>13</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	23
Примеры решения задач.....	23
Задачи для самостоятельного решения.....	24
<b>Глава 2. Электронное строение различных химических элементов .....</b>	<b>27</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	37
Обучающие тесты .....	37
Ответы на тесты.....	38
Примеры решения задач.....	41
Задачи для самостоятельного решения.....	42
<b>Глава 3. Периодический закон Менделеева .....</b>	<b>44</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	51
Обучающие тесты .....	51
Ответы на тесты.....	52
Примеры решения задач.....	55
Задачи для самостоятельного решения.....	55
<b>Глава 4. Химическая связь .....</b>	<b>58</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	78
Обучающие тесты .....	78
Ответы на тесты.....	79
Примеры решения задач.....	82
Задачи для самостоятельного решения.....	84
<b>Глава 5. Строение и химическая связь в комплексных соединениях .....</b>	<b>86</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	90
Обучающие тесты .....	91
Ответы на тесты .....	92
Примеры решения задач.....	95
Задачи для самостоятельного решения.....	96
<b>Глава 6. Основные положения химической термодинамики .....</b>	<b>98</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	107
Обучающие тесты .....	107
Ответы на тесты.....	109
Примеры решения задач.....	112
Задачи для самостоятельного решения.....	114



<b>Глава 7. Кинетика химических реакций.....</b>	<b>117</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	129
Обучающие тесты .....	129
Ответы на тесты.....	130
Примеры решения задач.....	133
Задачи для самостоятельного решения.....	135
<b>Глава 8. Растворы.....</b>	<b>137</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	158
Обучающие тесты .....	158
Ответы на тесты.....	159
Примеры решения задач.....	165
Задачи для самостоятельного решения.....	166
<b>Глава 9. Окислительно-восстановительные реакции .....</b>	<b>168</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	174
Примеры решения задач .....	174
Задачи для самостоятельного решения.....	175
<b>Глава 10. Электрохимия.....</b>	<b>177</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	192
Обучающие тесты .....	193
Ответы на тесты.....	194
Примеры решения задач.....	197
Задачи для самостоятельного решения.....	199

## **Раздел II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

<b>Глава 11. Группа 1, s-элементы: водород и щелочные металлы .....</b>	<b>203</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	212
Примеры решения задач.....	212
Задачи для самостоятельного решения .....	213
Тесты .....	214
<b>Глава 12. Группа 2, s-элементы: бериллий, магний и щелочноземельные металлы .....</b>	<b>216</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	222
Примеры решения задач.....	222
Задачи для самостоятельного решения.....	223
Тесты .....	224
<b>Глава 13. Группа 3, d-металлы: редкоземельные элементы .....</b>	<b>226</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	243
Примеры решения задач.....	244
Задачи .....	247
Тесты .....	249
<b>Глава 14. Группа 4, d-металлы: титан, цирконий, гафний, резерфордий .....</b>	<b>251</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	255
Примеры решения задач.....	255
Задачи для самостоятельного решения.....	257
Тесты .....	258

<b>Глава 15. Группа 5: ванадий, ниобий, тантал, дубний .....</b>	<b>260</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	263
Примеры решения задач .....	264
Задачи для самостоятельного решения .....	266
Тесты .....	267
<b>Глава 16. Группа 6: хром, молибден, вольфрам, сиборгий .....</b>	<b>269</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	277
Примеры решения задач .....	278
Задачи для самостоятельного решения .....	279
Тесты .....	279
<b>Глава 17. Группа 7: марганец, технеций, рений, борий .....</b>	<b>281</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	287
Примеры решения задач .....	287
Задачи для самостоятельного решения .....	288
Тесты .....	289
<b>Глава 18. Группы 8—10: железо, кобальт, никель и палладиево- платиновые элементы .....</b>	<b>291</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	301
Примеры решения задач .....	302
Задачи для самостоятельного решения .....	302
Тесты .....	303
<b>Глава 19. Группа 11: медь, серебро, золото, рентгений .....</b>	<b>305</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	312
Примеры решения задач .....	313
Задачи для самостоятельного решения .....	313
Тесты .....	314
<b>Глава 20. Группа 12: цинк, кадмий, ртуть, коперниций .....</b>	<b>316</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	320
Примеры решения задач .....	321
Задачи для самостоятельного решения .....	322
Тесты .....	322
<b>Глава 21. Группа 13: бор, алюминий, галлий, индий, таллий .....</b>	<b>324</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	332
Примеры решения задач .....	332
Задачи для самостоятельного решения .....	333
Тесты .....	334
<b>Глава 22. Группа 14: углерод, кремний, германий, олово, свинец, флеровий .....</b>	<b>336</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	347
Примеры решения задач .....	348
Задачи для самостоятельного решения .....	348
Тесты .....	349
<b>Глава 23. Группа 15: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут .....</b>	<b>351</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	359
Примеры решения задач .....	359

Задачи для самостоятельного решения .....	360
Тесты .....	361
<b>Глава 24. Группа 16, халькогены: кислород, сера, селен, теллур, полоний, ливермолий .....</b>	<b>363</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	371
Примеры решения задач .....	371
Задачи для самостоятельного решения .....	372
Тесты .....	373
<b>Глава 25. Группа 17, галогены: фтор, хлор, бром, иод, астат .....</b>	<b>374</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	378
Примеры решения задач .....	378
Задачи для самостоятельного решения .....	379
Тесты .....	380
<b>Глава 26. Группа 18: благородные газы.....</b>	<b>382</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	385
Примеры решения задач .....	385
Задачи для самостоятельного решения .....	385
Тесты .....	386
 <b>Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
<b>Глава 27. Основные классы органических соединений и механизмы реакций .....</b>	<b>391</b>
Вопросы и задания для самоконтроля.....	416
Примеры решения задач .....	417
Задачи для самостоятельного решения .....	417
 <b>Сводная таблица ответов на вопросы тестов .....</b>	<b>419</b>
<b>Литература .....</b>	<b>420</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый учебник по химии для обучающихся и будущих бакалавров и дипломированных специалистов подготовлен на основании программ курса «Химия», утвержденных Министерством образования и науки Российской Федерации, на основании Федерального образовательного стандарта по химико-технологическим и естественно-научным направлениям и специальностям, в том числе химического, энергетического, строительного, машиностроительного, информационного, горно-нефтяного, медико-биохимического, лесотехнического и других направлений и профилей обучения в высшей школе, изучающих химию с учетом европейской системы высшего образования. При составлении учебника предпринята одна из первых попыток представить теоретический материал по химии на основе 18-группового варианта Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Уровень обучения — прикладной бакалавриат.

Учебник состоит из трех разделов: I «Общая химия», II «Неорганическая химия», III «Органическая химия». В *первом разделе* содержатся теоретические обоснования и основные законы химии. Во *втором разделе* рассмотрена химия *s*-, *p*-, *d* - и *f*-элементов, как того требуют учебные программы, и Периодическая система химических элементов Менделеева на 18 групп химических элементов, принятая в 1989 г. Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и рекомендованная к внедрению. В *третьем разделе* рассмотрены основные классы органических соединений и механизмы реакций.

В учебнике сосредоточены теоретические основы химии, содержащие наиболее фундаментальные понятия, используемые в большинстве естественных наук и в смежных специальных дисциплинах. Уделено внимание и практическому применению химических знаний. Рассмотрены примеры реакций и процессов, лежащих в основе многих промышленных технологий и способов получения различных веществ.

Каждый раздел учебника включает теоретическую часть, посвященную основам и законам химии, группам химических элементов, включая наиболее важные их свойства и практическое применение. Особое внимание уделено сложной переработке минералов как сырья и получению металлов высокой степени чистоты. Основной учебной литературой могут служить «Общая и неорганическая химия. Современный курс» (2012) и аналогичное второе издание (2014), т. 1—3, изд-во «Юрайт».

Учебник дополнен вопросами и заданиями для самоконтроля, обучающими задачами с образцами решений и примерами обучающих тестов с ответами, а также непосредственно задачами для самостоятельной работы

студентов, поскольку в курсе «Химия» по разным формам обучения и специальностям, согласно новым учебным планам, запланирован весьма значительный объем самостоятельной работы — более 100 часов.

Учебник написан на основании курсов лекций по химии, которые авторы читали в течение ряда лет в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева и в Московском государственном открытом университете для студентов по химико-технологическим, техническим и естественно-научным направлениям и специальностям: энергетического, строительного, машиностроительного, информационного, горно-нефтяного, а также медико-биохимического, лесотехнического и других направлений и профилей обучения в высшей школе (с учетом специфики обучения).

Авторы надеются, что переход от 8-групповой к 18-групповой Периодической системе химических элементов не будет представлять сложности. Такой переход необходим по современным стандартам европейской системы высшего образования. В этом состоят актуальность и новизна настоящего издания.

## Список обозначений и единицы измерения

Для обозначения количества вещества в химии используются понятия: **моль** и **молярная масса вещества**. Слово «вещество» в узком смысле означает химический элемент или соединение. Моль — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в 0,012 кг нуклида  $^{12}\text{C}$ .

**Метр** — длина, равная 1 650 763,73 длины волны в вакууме излучения, соответствующего переходу между подуровнями  $2p^6$  и  $5d^5$  атома криптона-86. Для измерения объема в СИ используется единица, являющаяся производной метра, — кубический метр ( $1 \text{ м}^3$ ). Для химических измерений эта единица слишком велика, и используется ее тысячная доля ( $10^{-3} \text{ м}^3$ ), называемая литром, либо миллионная доля ( $10^{-6} \text{ м}^3$ ) — кубический сантиметр, называемый миллилитром. Объемы всех веществ и сосудов зависят от температуры.

**Килограмм** — масса, равная массе международного прототипа килограмма. Масса вещества как измеряемая величина выражается в килограммах (кг) или граммах (г), что принято и разрешено метрической системой СИ. Эталон килограмма представляет собой специально изготовленный платино-иридиевый цилиндр, хранящийся в сейфе Международного бюро в Севре, под Парижем. Его копии, по возможности точно воспроизводящие основной эталон, хранятся в различных странах мира.

**Секунда** — время, равное 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния нуклида цезия-133.

**Кельвин** —  $1/273,15$  термодинамической температуры тройной точки воды. Температурные шкалы по Цельсию и по Кельвину различаются: нулевая точка по Кельвину —  $273,15^\circ$ , а перевод из шкалы Цельсия в шкалу Кельвина осуществляется с помощью соотношения:  $K = ^\circ\text{C} + 273,15$ , где  $^\circ\text{C}$  — температура по шкале Цельсия.

**Джоуль** — единица измерения энергии в СИ — количество энергии, эквивалентное работе силы в 1 ньютон (Н) на пути в 1 метр. Таким образом,  $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot 1 \text{ м} = 1 \text{ м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$ . Эта единица используется как основная не только в физике, но и в химии для измерения энергии химических превращений. Все формы энергии могут переходить друг в друга.

$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ ,  $1000 \text{ кал} = 4184 \text{ Дж} = 4,128 \text{ кДж}$ ;

$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 101\,325 \text{ Па}$ .

$\ln x = 2,30259 \lg x$ .

Скорость света в вакууме  $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ .

Молярная газовая постоянная  $R = 8,31441 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$ .

Объем моля идеального газа при нормальных условиях ( $0^\circ\text{C}$ ,  $101,325 \text{ кПа}$ ):  
 $V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

АО	— атомная орбиталь	$K_{\text{осн}}$	— константа диссоциации основания
а. е. м.	— атомная единица массы	$K_c$	— константа равновесия реакции в растворе
BC	— валентная связь	$K_p$	— константа равновесия газовой реакции
ИК	— инфракрасная область спектра	$k$	— константа скорости реакции
КЧ	— координационное число	$M_r$	— относительная молекулярная масса
МВС	— метод валентных связей	$m$	— масса
ММО	— метод молекулярных орбиталей	$m_l$	— магнитное квантовое число
МО	— молекулярная орбиталь	$m_s$	— спиновое квантовое число
н.у.	— нормальные условия (0°C, 101 325 Па)	$N_A$	— число Авогадро
ОЭО	— относительная электроотрицательность	$n$	— главное квантовое число
ПР	— произведение растворимости	$p$	— давление
ПС	— переходное состояние или активированный комплекс	$p_x$	— парциальное давление компонента $x$
РЗМ	— редкоземельный металл	$R$	— универсальная газовая постоянная
УФ	— ультрафиолетовая область спектра	$R$	— алкильная группа
Э	— эквивалент вещества	$r$	— межъядерное или межатомное расстояние
ЭО	— электроотрицательность	$S$	— энтропия
$A_r$	— относительная атомная масса	$T$	— термодинамическая температура
Ar	— арильная группа	$T_{\text{зам}}$	— температура замерзания, К
$E$	— энергия	$T_{\text{кип}}$	— температура кипения, К
$\bar{e}, e$	— заряд электрона, электрон	$T_{\text{пл}}$	— температура плавления, К
$E_a$	— энергия активации	$t$	— температура, °C
$E_{a \text{ кат}}$	— энергия активация с катализатором	$t$ или $\tau$ (tau)	— время
$E^0$	— стандартный электродный потенциал	$U$	— внутренняя энергия
$F$	— число Фарадея	$V$	— объем
$G$	— энергия Гиббса	$W$	— работа, вероятность
$H$	— энтальпия	$Z$	— атомный номер химического элемента
$\Delta_r H$	— энтальпия реакции	$z$	— число молей электронов, перемещенных в электрохимическом полуэлементе
$\Delta_f H$	— энтальпия образования	$\delta$ (дельта)	— эффективный заряд
$h$	— постоянная Планка	$\delta^-$	— частичный отрицательный заряд
$h\nu$	— квант энергии	$\delta^+$	— частичный положительный заряд
Hal	— галогены (F, Cl, Br, I)	$\lambda$ (лямбда)	— длина волны
$I$	— сродство к электрону, сила электрического тока	$\bar{\mu}$ (мю)	— дипольный момент
$K$	— константа равновесия	$\nu$ (ню)	— частота
$K_{\text{кисл}}$	— константа диссоциации кислоты	$\rho$ (ро)	— плотность
$\beta$	— константа устойчивости комплекса	$v$	— скорость химической реакции
$K_n$	— константа неустойчивости комплекса	$\psi$ (пси)	— волновая функция



# Раздел I

## ОБЩАЯ ХИМИЯ

---

---

---

Освоение материала данного раздела позволит студенту:

**знать**

- основные законы и понятия общей химии;
- модели строения вещества;
- современную формулировку Периодического закона Менделеева;
- строение и свойства химических связей;
- виды гибридизации атомных орбиталей, геометрию молекул;
- строение полупроводников с различной проводимостью;
- основные понятия химической термодинамики;
- теорию растворов, теорию электролитической диссоциации;
- законы Фарадея;

**уметь**

• определять электронную конфигурацию химического элемента в соответствии с квантовыми числами и принципами заполнения орбиталей, в том числе в графическом виде;

- определять теоретический выход веществ по уравнениям реакций;
- составлять формулы оксидов, гидридов, солей, комплексных соединений;
- определять принадлежность химического элемента к металлам или неметаллам;

**владеть**

• современными представлениями о строении, физических и химических свойствах элементов;

• основными методами расчетов различных параметров веществ и реакций на основе законов общей химии;

• современными квантово-механическими методами описания структуры веществ;

• навыками обращения с источниками тока, а также основными представлениями о безопасном обращении с различными веществами.

---



# Глава 1

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, образующих электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем. Изменение физического состояния веществ: при парообразовании, плавлении, конденсации, кристаллизации и др. называют *физическими явлениями*.

**Химический элемент (Э)** — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер  $Z$ . В настоящее время известны 116 химических элементов, 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем.

**Атомное ядро** — центральная часть атома, состоящая из  $Z$  протонов ( ${}^1_1p$ ) и  $N$  нейтронов ( ${}^1_0n$ ), в которой сосредоточена его основная масса. Относительные массы протона и нейтрона практически одинаковы и близки к единице (индекс слева вверху), а элементарные электрические заряды — разные: соответственно  $+1$  для протона и  $0$  для нейтрона (индексы слева внизу). Характеристики элементарных частиц, принятые в квантовой механике, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Характеристики элементарных частиц,  
составляющих структуру атомов**

Частица	Обозначение	Масса		Заряд	
		$\mu$	атомная единица массы	Кл	относительный
Электрон	$e; \bar{e}; {}^0_{-1}e$	$9,109 \cdot 10^{-29}$	$0,547 \cdot 10^{-3}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	$-1$
Протон	$p; {}^1_1p$	$1,673 \cdot 10^{-24}$	1,007	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	$+1$
Нейтрон	$n; {}^1_0n$	$1,675 \cdot 10^{-24}$	1,009	0	0

**Заряд ядра** положительный, как и заряд протонов. По величине он равен количеству протонов в ядре и соответствует порядковому номеру химического элемента в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. Сумму чисел протонов  $Z$  и нейтронов  $N$  атомных ядер называют массовым числом и обозначают  $A$ :

$$A = Z + N.$$

**Изотопы** — разновидность одного и того же химического элемента (Э) с одинаковым числом протонов (зарядом ядер), но с различными массо-

выми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Они обозначаются следующим образом:



Нижний индекс в обозначении элемента характеризует количество протонов в ядре атома элемента, а верхний — массовое число, т.е. суммарное количество протонов и нейтронов.

Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы. Радиоактивные изотопы называют радионуклидами.

Изотопы углерода (C):  ${}^{11}_6\text{C}$ ,  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_6\text{C}$ ,  ${}^{15}_6\text{C}$  различаются массой атомов. У атомов углерода  ${}^{11}_6\text{C}$  шесть протонов и пять нейтронов, у  ${}^{12}_6\text{C}$  шесть протонов и шесть нейтронов, у  ${}^{13}_6\text{C}$  шесть протонов и семь нейтронов и т.д. Заряд ядра  $Z = 6$  (число протонов) и число электронов — шесть — везде одинаковы, как в  ${}^{12}_6\text{C}$ . Различие изотопов — в числе нейтронов. В природе  ${}^{12}_6\text{C}$  наиболее распространенный и стабильный нуклид углерода. Обозначение C и латинское название углерода *carboneum* (карбонеум, от лат. *carbo* — уголь) было дано французским химиком А. Л. Лавуазье в 1789 г.

Водород имеет изотопы протий, дейтерий и тритий. Лавуазье дал водороду название гидроген (*hydrogène*, от лат. *hydro* — вода и греч. *genao* — рождаю) — «рождающий воду». Русское наименование «водород» предложил химик М. Ф. Соловьев в 1824 г. Изотопы водорода (нуклиды) различаются массой, они обозначаются следующим образом:

- нуклид  ${}^1_1\text{H}$ , протий (ядро атома состоит из одного протона);
- нуклид  ${}^2_1\text{D}$ , дейтерий (ядро атома состоит из одного протона и одного нейтрона);
- нуклид  ${}^3_1\text{T}$ , тритий (ядро атома состоит из одного протона и двух нейтронов).

**Химическая формула** — это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены Й. Берцелиусом в 1814 г.) и индексов (цифра, стоящая справа внизу от символа, обозначающая число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении соединены между собой в молекуле. По составу все вещества подразделяются на простые и сложные.

**Пример 1.1.** Карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) состоит из одного атома кальция (Ca), одного атома углерода (C) и трех атомов кислорода (O).

**Простые вещества** состоят из атомов одного элемента, например  $\text{H}_2$  — водород,  $\text{Cl}_2$  — хлор,  $\text{P}_4$  — фосфор,  $\text{S}_8$  — сера и т.д.

Некоторые химические элементы в свободном состоянии могут образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам. Например:

- C — алмаз, графит, лонсдейлит (найден в метеоритах и получен искусственно), карбин (с цепочечным строением молекул), фуллерены (имеют сферические молекулы  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и  $\text{C}_{84}$ );
- O — молекулярный кислород  $\text{O}_2$  из двух атомов, озон  $\text{O}_3$  — из трех атомов кислорода.

Это явление называется **аллотропией**, а различные простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, — **аллотропическими видоизменениями** этого элемента. Аллотропия вызывается двумя причинами:

- 1) различным числом атомов в молекуле (кислород  $O_2$  и озон  $O_3$ );
- 2) образованием различных кристаллических форм (алмаз и графит).

**Сложные вещества** состоят из молекул, включающих атомы различных химических элементов. Молекула воды ( $H_2O$ ) состоит из двух атомов водорода и атома кислорода; молекула хлороводородной кислоты ( $HCl$ ) состоит из атомов водорода и хлора; молекула серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) состоит из двух атомов водорода, атомов серы и кислорода; молекула оксида углерода(II) ( $CO$ ) состоит из атомов углерода и кислорода.

Международная **атомная единица массы** (а. е. м.) равна  $1/12$  массы нуклида  $^{12}C$  — основного природного изотопа углерода:

$$1 \text{ а. е. м.} = (1/12)m_{^{12}C} = (1/12) \cdot 1,9927 \cdot 10^{-23} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

**Пример 1.2.** Изотопы различаются по массе. Например: природный элемент хлор (атомный номер 17) состоит из двух нуклидов:  $^{35}_{17}Cl$  (75,53%) и  $^{37}_{17}Cl$  (24,47%).

Отсюда относительная атомная масса химического элемента хлора  $Cl$  равна

$$A_{r(Cl)} = (0,7553 \cdot 35 + 0,2447 \cdot 37)/2 = 35,45.$$

Абсолютная масса атома химического элемента ( $m_a$ ) магния равна его относительной атомной массе, умноженной на а. е. м.:

$$m_{Mg} = 24,305 A_{r(Mg)} = 24,305 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,036 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

**Относительная атомная масса ( $A_r$ )** химического элемента ( $\Xi$ ) — безразмерная величина, равная отношению среднего значения масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности к  $1/12$  массы атома нуклида углерода  $^{12}C$ . Поэтому относительные атомные массы элементов, приводимые в Периодической системе, отличаются от целочисленных значений:

$$A_r = m_{\Xi} / (m_{^{12}C} \cdot 1/12),$$

где  $m_{\Xi}$  — среднее значение масс всех изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе;  $m_{^{12}C}$  — масса атома изотопа углерода  $^{12}C$ .

**Относительная молекулярная масса ( $M_r$ )** — безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}C$ :

$$M_r = m_{\text{в-ва}} / (m_{^{12}C} \cdot 1/12),$$

где  $m_{\text{в-ва}}$  — масса молекулы данного вещества.

Относительная молекулярная масса химического соединения равна сумме относительных атомных масс составляющих его атомов.

Например, относительная молекулярная масса оксида бора ( $B_2O_3$ ) равна:

$$M_{r(B_2O_3)} = 2A_{r(B)} + 3A_{r(O)} = 2 \cdot 10,810 + 3 \cdot 15,999 = 69,617.$$

**Абсолютная масса молекулы** равна относительной молекулярной массе, умноженной на а. е. м. **Количество вещества** — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

**Моль ( $n$ )** — количество вещества, содержащее столько структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г нуклида углерода-12 ( $^{12}C$ ).

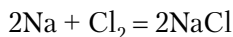
Количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно  $6,02 \times 10^{23}$  (число или постоянная Авогадро,  $N_A$ ). Постоянная Авогадро имеет размерность моль $^{-1}$ . Масса 1 моль вещества называется его молярной массой (обозначается  $M$ , измеряется в г/моль). Она равна отношению массы вещества ( $m_{в-ва}$ ) к соответствующему количеству вещества ( $n$ ):  $M = m_{в-ва} / n$ .

С помощью вышеприведенной формулы, зная молярную массу вещества ( $M$ ), можно вычислить количество молей вещества ( $n$ ):  $n = m_{в-ва} / M$ .

Молярная масса вещества ( $M$ ) численно равна его относительной молекулярной массе ( $M_r$ ), однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая — безразмерная:

$$M = N_A \cdot m_{\text{одной молекулы в-ва}} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а. е. м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а. е. м.}) \cdot M_r = M_r.$$

Это означает, что, если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а. е. м. ( $SO_3$ ), то масса 1 моль молекул равна 80 г. Например, уравнение реакции



означает, что два атома натрия реагируют с одной двухатомной молекулой хлора с образованием двух молекул хлорида натрия или, что то же самое, 2 моль атомов натрия реагируют с 1 моль атомов хлора с образованием 2 моль хлорида натрия.

**Пример 1.3.** Сколько атомов содержится в 12,708 г меди (Cu)?

Атомная масса меди ( $A_{Cu}$ ) равна 63,54 г/моль. Определяем количество молей вещества в 12,708 г меди:  $n_{Cu} = m_{Cu} / A_{Cu} = 12,708 \text{ г} / 63,54 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}$ .

Определим число структурных единиц (атомов Cu), используя постоянную Авогадро ( $N_A$ ):

$$N_{Cu} = n_{Cu} \cdot N_A = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

**Закон сохранения массы веществ** (М. В. Ломоносов, 1748 г. и А. Л. Лавуазье, 1789 г.): *масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции.*

**Химическое превращение** — это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции. Поскольку число атомов до и после реакции неизменно, то их общая масса также изменяться не должна.

В начале XX в. формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории относительности (А. Эйнштейн, 1905 г.), согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Полученная телом энергия  $\Delta E$  связана с увеличением его массы  $\Delta m$  соотношением

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

где  $c$  — скорость света в вакууме ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

Так как 1 кДж энергии соответствует изменению массы на  $\sim 10^{-11}$  г, а энергетические эффекты химических реакций находятся в пределах 10–1000 кДж на единицу количества вещества, то величина  $\Delta m$  не может быть практически измерена в химических реакциях и ею можно пренебречь. Это соотношение значимо исключительно для ядерных реакций, где  $\Delta E$  в  $\sim 10^6$  раз больше, чем в химических реакциях. Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Этот закон является основой количественного химического анализа.

### Расчеты по химическим уравнениям

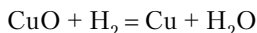
В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и возможных потерь масса продуктов реакции обычно меньше теоретически рассчитанной. **Выходом реакции ( $h$ )** называют отношение реальной массы продукта ( $m_{\text{практ}}$ ) к теоретически возможной ( $m_{\text{теор}}$ ), выраженное в долях единицы или в процентах:

$$h = (m_{\text{практ}}/m_{\text{теор}}) \cdot 100\%.$$

Если в условиях задачи выход продуктов реакции не указан, в расчетах его принимают за 100% (количественный выход). Рассмотрим примеры расчетов.

**Пример 1.4.** Каков выход меди при восстановлении 8 г оксида меди водородом ( $\text{H}_2$ ), если выход продуктов реакции составил 82% от теоретического?

**Решение.** При восстановлении оксида меди водородом получают элементарную медь:



Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции:

молярная масса  $\text{CuO}$  равна  $64 + 16 = 80$  г/моль; при восстановлении 80 г (1 моль)  $\text{CuO}$  образуется 64 г (1 моль)  $\text{Cu}$ ; при восстановлении 8 г  $\text{CuO}$  образуется  $x$  г  $\text{Cu}$ ;

$$x = (8 \cdot 64)/80 = 6,4 \text{ г.}$$



Определим, сколько граммов меди образуется при 82%-ном выходе продукта: при 100%-ном выходе (теоретическом) образуется 6,4 г Cu, при 82%-ном выходе (практическом) образуется  $x$  г Cu;

$$x = (6,4 \cdot 82) / 100 = 5,25 \text{ г.}$$

**Закон постоянства состава** (Ж. Пруст, 1808 г.): *все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение независимо от способа получения.* Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

**Пример 1.5.** CuS — сульфид меди. Соотношение масс химических элементов:

$$m_{\text{Cu}} : m_{\text{S}} = A_{\text{Cu}} : A_{\text{S}} = 64 : 32 = 2 : 1.$$

Чтобы получить сульфид меди (CuS), необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2 : 1. Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, одно из них останется в избытке. Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 1 г меди, который не вступил в химическую реакцию.

**Массовая доля элемента ( $w_{\text{э}}$ )** показывает, какую часть масса данного элемента составляет от всей массы вещества:

$$w_{\text{э}} = (nA_{r(\text{э})}) / M_r,$$

где  $n$  — число атомов;  $A_{r(\text{э})}$  — относительная атомная масса элемента;  $M_r$  — относительная молекулярная масса вещества.

Зная количественный элементный состав соединения, можно установить его простейшую молекулярную формулу.

1. Обозначим формулу некоторого соединения с относительной молярной массой  $M$ , состоящего, например, из трех элементов, как  $A_xB_yC_z$ .

2. Рассчитаем отношение  $x : y : z$  через массовые доли элементов:

$$w_A = (xA_{r(A)}) / M_r; \quad x = (w_A M_r) / A_{r(A)};$$

$$w_B = (yA_{r(B)}) / M_r; \quad y = (w_B M_r) / A_{r(B)};$$

$$w_C = (zA_{r(C)}) / M_r; \quad z = (w_C M_r) / A_{r(C)};$$

$$x : y : z = (w_A / A_{r(A)}) : (w_B / A_{r(B)}) : (w_C / A_{r(C)}).$$

3. Найденные числа разделим на наименьшее их значение и затем приведем к целочисленному соотношению между  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

4. Запишем формулу соединения.

**Закон кратных отношений** (Д. Дальтон, 1803 г.): *если два химических элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.* Например:



Числа атомов кислорода в молекулах этих соединений, приходящихся на два атома азота, относятся между собой как 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

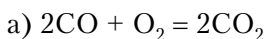
В отличие от закона сохранения массы законы постоянства состава и кратных отношений не являются всеобщими. В связи с открытием изотопов выяснилось, что соотношение между массами элементов, входящих в состав данного вещества, постоянно лишь при условии постоянства изотопного состава этих элементов. При изменении изотопного состава элементов меняется и массовый состав соединений. Например, «тяжелая вода» ( $D_2O$ , где D — дейтерий) содержит ~20% водорода, а обычная вода ( $H_2O$ ) — только 11%.

В начале XX в. Н. С. Курнаков, изучая сплавы металлов, обнаружил наличие в них соединений переменного состава, в которых на единицу массы одного элемента приходится разная масса другого элемента. Например, в сплаве таллия (Tl) с висмутом (Bi) на 1 единицу массы Tl приходится от 1,24 до 1,82 единиц массы Bi. В диоксиде титана ( $TiO_2$ ) на 1 единицу массы титана может приходиться от 0,65 до 0,67 единиц кислорода, что соответствует формуле  $TiO_{0,9-2,0}$ .

По предложению Н. С. Курнакова вещества немолекулярного строения (с атомной, ионной или металлической решеткой), состав которых не постоянен и зависит от условий их получения, названы **бертоллидами**. Вещества молекулярного строения (состоящие из молекул), имеющие постоянный состав, названы **дальтонидами**.

**Закон объемных отношений** (Ж. Л. Гей-Люссак, 1808 г.): *объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакций, относятся между собой как небольшие целые числа.*

**Следствие:** стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества. Например:



При окислении двух объемов оксида углерода (CO) одним объемом кислорода ( $O_2$ ) образуются два объема диоксида углерода ( $CO_2$ ), т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на один объем;



При синтезе аммиака ( $NH_3$ ) из азота ( $N_2$ ) и водорода ( $H_2$ ) один объем азота реагирует с тремя объемами водорода, при этом образуются два объема аммиака, таким образом, объем исходной газообразной реакционной смеси уменьшается в 2 раза.

**Закон Авогадро** (1811 г.): *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул. Закон справедлив только для газообразных веществ.*

**Следствие 1:** одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.

**Следствие 2:** при нормальных условиях ( $0^\circ C = 273 K$ ,  $1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$ ) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Согласно экспериментальным данным 1 л водорода ( $H_2$ ) имеет массу 0,0899 г, а 1 л кислорода ( $O_2$ ) — 1,4289 г. Вычислим объемы, занимае-

мые 1 молекул каждого из этих газов при нормальных условиях. Молярная масса  $H_2$  равна  $2 \cdot 1 = 2$  г/моль. Молярная масса  $O_2$  равна  $2 \cdot 16 = 32$  г/моль. Составим соответствующие пропорции и найдем искомые объемы 1 моля этих газов, обозначенные  $x$  и  $y$ .

$$\begin{array}{ll} 0,0899 \text{ г } H_2 \text{ занимает объем } 1 \text{ л} & x = 2/0,0899 = 22,4 \text{ л} \\ 2 \text{ г (1 моль) } H_2 \text{ занимает объем } x \text{ л} & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 1,4289 \text{ г } O_2 \text{ занимает объем } 1 \text{ л} & y = 32/1,4289 = 22,4 \text{ л} \\ 32 \text{ г (1 моль) } O_2 \text{ занимает объем } y \text{ л} & \end{array}$$

**Пример 1.6.** Какой объем водорода ( $H_2$ ) при нормальных условиях выделится при растворении 4,8 г магния (Mg) в избытке хлороводородной кислоты (HCl)?

*Решение.*  $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2 \uparrow$

При растворении 24 г (1 моль) Mg в HCl выделится 22,4 л (1 моль)  $H_2$ .

При растворении 4,8 г Mg в HCl выделится  $x$  л  $H_2$ .

$$x = (4,8 \cdot 22,4)/24 = 4,48 \text{ л.}$$

**Закон эквивалентов** (И. Рихтер, 1809 г.): из закона постоянства состава следует, что *химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных и массовых соотношениях*. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента, количества вещества эквивалента и его молярной массы.

**Эквивалентом** называется реальная или условная частица вещества, которая способна замещать, присоединять, высвобождать или просто быть равноценной одному иону водорода в кислотно-основных и ионно-обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Масса 1 моль вещества эквивалентов называется молярной массой вещества эквивалентов  $M_{\text{Э}}$ , г/моль. Молярная масса вещества эквивалентов водорода ( $H_2$ ) равна 1 г/моль, а кислорода ( $O_2$ ) — 8 г/моль. Многие элементы способны образовывать несколько соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент одного и того же элемента и его молярная масса вещества эквивалентов в зависимости от состава образующихся веществ могут иметь различные значения и могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M_{\text{Э основания}} = M_{\text{основания}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксидных групп};$$

$$M_{\text{Э кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{число замещаемых в реакции ионов водорода};$$

$$M_{\text{Э соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на их заряды};$$

$$M_{\text{Э ок/восст}} = M_{\text{ок/восст}} / \text{количество принятых (отданных) электронов, где}$$

$M$  — молярная масса соответствующего вещества.

Определим молярную массу вещества эквивалентов гидроксида цинка ( $Zn(OH)_2$ ), серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) и хлорида натрия (NaCl). Вычислим молярные массы веществ.

1. Молярная масса  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  равна  $65,4 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 99,4$  г/моль.

Так как в молекуле  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  имеются две гидроксидные группы ( $\text{OH}^-$ ), то в случае замещения в реакции одной из них молярная масса вещества эквивалентов  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  будет равна  $99,4/1 = 99,4$  г/моль, а двух —  $99,4/2 = 49,7$  г/моль.

2. Молярная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна  $2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$  г/моль.

Так как в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеются два атома водорода, то молярная масса вещества эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в случае замещения одного из них будет равна  $98/1 = 98$  г/моль, а двух —  $98/2 = 49$  г/моль.

3. Молярная масса  $\text{NaCl}$  равна  $23 + 35,5 = 58,5$  г/моль.

Так как в этой соли один катион  $\text{Na}^+$  и его заряд равен +1, то молярная масса вещества эквивалентов  $\text{NaCl}$  равна  $58,5/(1 \cdot 1) = 58,5$  г/моль, т.е. равна молярной массе этого вещества.

Следует различать два понятия — *количество вещества* и *масса вещества*, в том числе и для эквивалентов. Понятие молярной массы вещества эквивалентов было рассмотрено выше. Второе понятие может быть сформулировано следующим образом: количество вещества эквивалентов ( $n_{\text{Э}}$ , моль) есть отношение массы вещества ( $m_{\text{в-ва}}$ , г) к молярной массе эквивалентов ( $M_{\text{Э}}$ ):

$$n_{\text{Э}} = m_{\text{в-ва}} / M_{\text{Э}}.$$

Моль вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  эквивалентов.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, названный **законом эквивалентов**: *вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, прямо пропорциональных их эквивалентам.*

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов: *массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов*:

$$\frac{m_{\text{B}_1}}{m_{\text{B}_2}} = \frac{M_{\text{Э}_1}}{M_{\text{Э}_2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{B}_1}}{m_{\text{B}_2}} = \frac{V_{\text{Э}_1}}{V_{\text{Э}_2}}$$

**Пример 1.7.** Определим молярную массу вещества эквивалентов магния (Mg), если при сгорании 4,6 г Mg на воздухе образуется 7,6 г оксида магния (MgO).

В 7,6 г MgO на долю кислорода приходится  $7,6 - 4,6 = 3$  г. В соответствии с законом эквивалентов:

$$m_{\text{Mg}}/m_{\text{O}} = M_{\text{Э}(\text{Mg})}/M_{\text{Э}(\text{O})};$$

$$4,6/3 = M_{\text{Э}(\text{Mg})}/8;$$

$$M_{\text{Э}(\text{Mg})} = (4,6 \cdot 8)/3 = 12,15 \text{ г/моль}.$$

Молярные массы вещества эквивалентов различных соединений (кислот, оснований и солей) при полной замене катионов или анионов могут быть определены следующим образом:

$$M_{\text{Э}(\text{кислоты})} = \frac{M}{\text{число ионов } \text{H}^+}; \quad M_{\text{Э}(\text{основания})} = \frac{M}{\text{число ионов } \text{OH}^-};$$

$$M_{\text{Э(соли)}} = \frac{M}{\text{число катионов} \cdot \text{заряд катиона}} = \frac{M}{\text{число анионов} \cdot \text{заряд аниона}}.$$

В расчетах также используются величины объема моля эквивалентов газа,  $V_{\text{Э}}$ . Например, при нормальных условиях для водорода, молекула которого  $\text{H}_2$  состоит из двух атомов водорода,  $V_{\text{Э}(\text{H}_2)} = \frac{22,4}{2} = 11,2$  л; для кислорода  $\text{O}_2$ , каждый из двух атомов молекулы которого эквивалентен двум атомам водорода,  $V_{\text{Э}(\text{O}_2)} = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,60$  л и т.д.

Математическая запись закона эквивалентов имеет вид

$$m_1/m_2 = M_{\text{Э}_1}/M_{\text{Э}_2},$$

т.е. массы веществ  $m$ , вступивших в реакцию и получившихся в результате реакции, пропорциональны массам их эквивалентов. Если реакция протекает в растворе, то закон эквивалентов может быть представлен в виде

$$c_{\text{Э}_1} \cdot V_1 = c_{\text{Э}_2} \cdot V_2,$$

где  $c_{\text{Э}_1}$  и  $c_{\text{Э}_2}$  — молярные концентрации вещества эквивалентов в растворе, моль-экв/л;  $V_1$  и  $V_2$  — объемы реагирующих веществ.

**Молярный объем газа ( $V_M$ )** определяется из закона Авогадро (при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ). Он содержит 1 моль вещества и рассчитывается как отношение объема  $V$  данного газа к количеству вещества  $n$  в этой же реакции:  $V_M = V/n$ , л/моль.

Взаимосвязь параметров газового состояния выражается **уравнением Клапейрона — Менделеева**:

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

где  $p$  — давление газа, Па;  $V$  — объем газа,  $\text{м}^3$ ;  $n$  — количество газа, моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ;  $T$  — абсолютная температура, К;  $m$  — масса газа, г;  $M$  — молярная масса газа, г/моль.

Для неизменного количества молей газа:  $\frac{pV}{T} = nR = \text{const}$ , т.е.

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{p_i V_i}{T_i}.$$

Эти уравнения являются выражением так называемого *объединенного газового закона*. С его помощью удобно рассчитывать, например, изменение объема газа, обусловленное изменением давления и температуры.

В случае смеси газов приведенное выше уравнение применимо к каждому газу:

$$p_1 = c_1 RT, \quad p_2 = c_2 RT, \quad \dots, \quad p_n = c_n RT.$$

Общее давление смеси газов будет выражаться суммой давлений каждого газа:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

где  $p_1, p_2, \dots, p_n$  – парциальные (индивидуальные) давления составляющих смесь газов.

**Парциальное давление** — это давление, которое производил бы каждый газ смеси, если бы он, находясь в том же количестве и при той же температуре, занимал один весь общий объем (**закон Дальтона, 1803 г.**). Таким образом, общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений.

Элемент, имеющий несколько эквивалентных масс, обладает переменной валентностью. **Валентность** есть число, показывающее, со сколькими одновалентными атомами может соединиться атом данного элемента (или сколько таких атомов он может заместить). Понятие валентности было принято А. М. Бутлеровым в 1861 г. в разработанной им теории строения химических соединений.

**Удельный вес** — вес единицы объема (1 л в технике) при заданной температуре.

**Плотность ( $d$ )** одного газа по сравнению с другим газом может быть определена по уравнению:  $d = M/M_1$ , где  $M$  и  $M_1$  — молярные массы соответствующих газов (чаще по водороду  $M_{H_2} = 2$  г/моль или по воздуху — 29 г/моль).

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Охарактеризуйте понятие «химический элемент».
2. Как формулируется закон Авогадро? Каковы следствия из закона Авогадро?
3. Сформулируйте определение понятий: количество и масса вещества.
4. Какое число частиц содержится в водном растворе 1 моль хлорида натрия (поваренной соли) NaCl?
5. Что называют молярной массой вещества эквивалентов? В чем состоит закон эквивалентов?
6. Рассчитайте молярные массы вещества эквивалентов в соединениях:  $KH_2PO_4$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $K_2S$ ,  $Fe(OH)_3$ .
7. Какое количество вещества содержит моль эквивалентов?
8. Какие условия проведения химических реакций называют нормальными?
9. В чем состоит закон эквивалентов?

## Примеры решения задач

1. Определите массу 0,25 моль сульфата натрия  $Na_2SO_4$  [ $A_r(Na) = 23$ ,  $A_r(S) = 32$ ,  $A_r(O) = 16$ ].

**Решение.** Найдем относительную молярную массу сульфата натрия. Обозначим относительную молярную массу, равную массе 1 моль молекул в граммах, через  $M_r$ :

$$M_r = (2 \cdot 23) + 32 + (4 \cdot 16) = 142.$$

Масса 0,25 моль сульфата натрия  $142 \cdot 0,25 = 35,5$  г.

2. Определите простейшую формулу вещества, в котором массовые доли элементов натрия (Na), фосфора (P) и кислорода (O) соответственно составляют 34,59; 23,31 и 42,10%.

*Решение.* Из условия следует, что соотношения массовых долей натрия, фосфора и кислорода в неизвестном веществе составляют 34,59 : 23,31 : 42,10. Обозначим искомую формулу соединения как  $\text{Na}_x\text{P}_y\text{O}_z$ , где  $x$ ,  $y$  и  $z$  — числа атомов натрия, фосфора и кислорода в молекуле. Атомные массы этих элементов соответственно равны: 22,99; 30,97 и 16,00 г/моль. Поэтому в составе неизвестной молекулы находятся  $23x$ ,  $31y$  и  $16z$  массовых долей натрия, фосфора и кислорода. Однако, соотношение этих величин известно из условия задачи. Поэтому можно написать, что  $22,99x : 30,97y : 16z = 34,59 : 23,31 : 42,10$ . Отсюда согласно свойствам пропорции получим

$$x : y : z = (34,59 : 22,99) : (23,31 : 30,97) : (42,10 : 16) = 1,50 : 0,75 : 2,63.$$

Чтобы получить целые значения  $x$ ,  $y$  и  $z$ , примем наименьшее число в этом соотношении (0,75) за единицу. Тогда данное соотношение преобразуется в следующее:

$$x : y : z = (1,50 : 0,75) : 1 : (2,63 : 0,75) = 2 : 1 : 3,5 \text{ или } 4 : 2 : 7.$$

Следовательно, формула определяемого соединения будет следующей:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

3. Какой объем при нормальных условиях занимают 38,2 г аммиака ( $\text{NH}_3$ ), 53 г метана ( $\text{CH}_4$ ) и 6,2 г сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ )?

*Решение.* Известно, что 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем в 22,4 л. Поэтому для решения поставленной задачи необходимо определить количество молей каждого из данных веществ. Молярные массы аммиака, метана и сероводорода составляют:

$$M_{\text{NH}_3} = A_{\text{N}} + 3A_{\text{H}} = 14 + 3 \cdot 1 = 17 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{CH}_4} = A_{\text{C}} + 4A_{\text{H}} = 12 + 4 \cdot 1 = 16 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{H}_2\text{S}} = 2A_{\text{H}} + A_{\text{S}} = 2 \cdot 1 + 32 = 34 \text{ г/моль}.$$

Количества молей данных веществ равно:

$$n_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3} / M_{\text{NH}_3} = 38,2 / 17 = 2,2 \text{ моль};$$

$$n_{\text{CH}_4} = m_{\text{CH}_4} / M_{\text{CH}_4} = 53 / 16 = 3,3 \text{ моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = m_{\text{H}_2\text{S}} / M_{\text{H}_2\text{S}} = 6,2 / 34 = 0,2 \text{ моль}.$$

Эти количества газов при нормальных условиях занимают следующие объемы:

$$V_{\text{NH}_3} = 22,4 \cdot n_{\text{NH}_3} = 22,4 \cdot 2,2 = 49,3 \text{ л};$$

$$V_{\text{CH}_4} = 22,4 \cdot n_{\text{CH}_4} = 22,4 \cdot 3,3 = 73,9 \text{ л};$$

$$V_{\text{H}_2\text{S}} = 22,4 \cdot n_{\text{H}_2\text{S}} = 22,4 \cdot 0,2 = 4,5 \text{ л}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

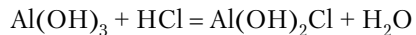
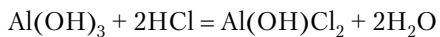
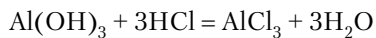
1. Какое количество вещества в молях и сколько атомов кальция содержится в образце чистого кальция массой 10 г? Какова масса одного атома кальция (Ca)?



2. Определите количества веществ в молях и массы сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) и воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), содержащихся в 100 г медного купороса (пятиводного кристаллогидрата сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
3. Определите массу угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) в граммах, в которой содержится такое же количество молекул, что и в 9,8 г серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4. Определите количества веществ в молях и массы карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), образующихся при прокаливании 40 г десятиводного кристаллогидрата карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).
5. Какое из перечисленных удобрений богаче азотом (N):  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ? Ответ обоснуйте.
6. Сколько молекул ( $\text{Cl}_2$ ) и атомов (Cl) хлора содержится в 0,02 молях  $\text{Cl}_2$ ?
7. В какой массе азота ( $\text{N}_2$ ) содержится  $3 \cdot 10^{25}$  молекул?
8. Сколько молей атомов кальция (Ca) содержится в 100 г карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ )?
9. В какой массе оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) содержится 8,4 г железа (Fe)?
10. Найдите массу меди (Cu), содержащейся в 1 т породы, на 74% состоящей из  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .
11. Какой объем при нормальных условиях займут 11,2 г оксида углерода (II) ( $\text{CO}$ ), 80 г кислорода ( $\text{O}_2$ ), 480 г сульфоксида(IV) ( $\text{SO}_2$ )?
12. Вычислите плотность по водороду и по воздуху следующих газов: хлора ( $\text{Cl}_2$ ), оксидов углерода(II) ( $\text{CO}$ ) и (IV) ( $\text{CO}_2$ ), аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и оксида азота(V) ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ).
13. Напишите простейшую формулу соединения, содержащего 51,4% кальция (Ca) и 48,6% фтора (F).
14. Определите формулу вещества, в котором массовые доли натрия (Na), фосфора (P) и кислорода (O) составляют соответственно 34,59; 23,31 и 42,10%.
15. Какую массу оксида калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ) необходимо взять для получения 1,5 моля гидроксида калия (KOH)?
16. Определите объем 40 г метана ( $\text{CH}_4$ ) при нормальных условиях.
17. Вычислите объем оксида серы(IV)  $\text{SO}_2$ , который надо взять для реакции с кислородом ( $\text{O}_2$ ), чтобы получить 40 г оксида серы(VI)  $\text{SO}_3$  при выходе целевого продукта в нормальных условиях 80%.
18. Смесь серебряных (Ag) и магниевых (Mg) опилок массой 2 г обработали избытком хлороводородной (соляной) кислоты (HCl). В результате реакции выделилось при нормальных условиях 0,56 л водорода ( $\text{H}_2$ ). Вычислите массовую долю серебра в смеси.
19. Какой объем займет при температуре 25°C и давлении 100 кПа 85 г сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ )?
20. Относительная плотность галогеноводорода (HHal) по воздуху равна 2,8. Определите плотность этого газа по водороду и назовите его.
21. Какой объем водорода ( $\text{H}_2$ ) потребуется для взаимодействия с 4 л азота ( $\text{N}_2$ ) в процессе получения аммиака ( $\text{NH}_3$ ) при 500°C и давлении 45 МПа?
22. Сколько атомов в молекуле серы при 500°C и при 1160°C, если относительные значения плотности паров серы по воздуху при этих температурах соответственно равны 6,55 и 2,2?
23. Какие объемы водорода ( $\text{H}_2$ ) и кислорода ( $\text{O}_2$ ) при нормальных условиях должны прореагировать, чтобы образовался 1 г воды ( $\text{H}_2\text{O}$ )?
24. Достаточно ли 15 л кислорода ( $\text{O}_2$ ) для сжигания 4 г серы (S) в нормальных условиях?
25. При действии цинка (Zn) на хлороводородную кислоту (HCl) при нормальных условиях было получено 8,96 л водорода ( $\text{H}_2$ ). Сколько цинка вступило в реакцию?
26. Какова плотность по водороду газовой смеси, содержащей метан ( $\text{CH}_4$ ) и кислород ( $\text{O}_2$ ) в объемном соотношении 3 : 1?

27. Определите молярную массу вещества эквивалентов металла и его оксида, если в 0,85 г оксида содержится 0,6 г этого металла.

28. Определите молярную массу вещества эквивалентов гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) в следующих обменных реакциях:



Дополнительно см. задачи в работе [1].

## Глава 2

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химические свойства любого химического элемента в Периодической таблице определяются строением его атома. Открытие электрона было сделано в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном. Электрон — элементарная частица, обладающая наименьшим существующим отрицательным электрическим зарядом ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл) и массой, равной  $9,1095 \cdot 10^{-28}$  г. После открытия явления радиоактивности в 1896 г. А. Беккерелем были открыты элементарные частицы. В химических реакциях ядра атомов не претерпевают изменений, изменяется лишь строение их наружных (внешних) электронных оболочек. С исторической точки зрения, теория строения атома последовательно разрабатывалась Дж. Дж. Томсоном, М. Планком, Э. Резерфордом, Н. Бором, Л. де Бройлем, Э. Шредингером и многими другими учеными.

Первую, так называемую планетарную модель строения атома, предложил в 1911 г. Э. Резерфорд. Основные положения этой модели следующие.

1. Атомы химических элементов имеют сложное внутреннее строение.
2. В центре атома находится положительно заряженное ядро, состоящее из протонов и нейтронов, занимающих примерно  $1/10\,000$  часть атома.
3. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре.
4. Вокруг ядра по замкнутым орбитам движутся электроны, имеющие массу покоя  $1/1823$  а. е. м. ( $9,1 \cdot 10^{-28}$  г) и отрицательный элементарный заряд  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл. Их общее число равно заряду ядра, поэтому атом в целом электронейтрален.

В начале XX в. были открыты фотоэффект и явление рассеяния рентгеновского излучения на электронах (эффект Комптона). Дифракцию, интерференцию, преломление света можно было объяснить только волновой теорией. К тому же предложенная вначале модель вращающихся вокруг ядра электронов противоречила классической электродинамике, так как система не могла быть устойчивой. В этой модели электрон из-за непрерывного излучения энергии должен был бы упасть на ядро, что неминуемо привело бы к разрушению атома. Однако атомы являются устойчивыми системами. Эти противоречия частично разрешил Н. Бор, разработавший в 1913 г. новую модель строения атома, в основу которой он положил особые постулаты, связав их, с одной стороны, с законами классической механики, а с другой стороны, с квантовой теорией излучения энергии, предложенной М. Планком.

Согласно модели Бора электроны в атомах вращаются вокруг ядра не по любым, а только по разрешенным стационарным круговым орбитам (оболочкам) и при этом не излучают электромагнитной энергии. Каждая оболочка имеет строго определенный энергетический уровень. Когда электрон находится на первой по близости к ядру орбите, то он обладает наименьшей энергией и находится в основном состоянии. Если электрон находится на других оболочках, характеризующихся большей энергией, то он переходит в возбужденное состояние. Переход электрона с одной оболочки на другую возможен только при поглощении или испускании кванта электромагнитного излучения ( $h\nu$ ) с энергией ( $\Delta E$ ), равной разности энергий уровней, между которыми перемещаются фотон или электрон (закон Планка), неделимые согласно представлениям квантовой физики. Энергия кванта света обозначена  $\Delta E$ :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

где  $\nu = c/\lambda$  — частота электромагнитного излучения;  $h$  — коэффициент пропорциональности (постоянная Планка),  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж/с;  $c$  — скорость света в вакууме,  $3,0 \cdot 10^8$  м/с;  $\lambda$  — длина волны электромагнитного излучения;  $\nu$  — частота колебаний,  $\text{с}^{-1}$ .

В итоге было получено соотношение, связывающее характеристику электрона  $\Delta E$  с его волновой характеристикой  $\lambda$ .

Свет может быть описан как электромагнитная волна с определенной длиной волны  $\lambda$  или как частица с массой  $m$ . В этом заключается понятие «корпускулярно-волновой дуализм», т.е. двойственная природа света, что следует из закона изменения массы и энергии Эйнштейна:

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

где  $\Delta E$  — изменение энергии,  $E_2 - E_1$ ;  $m$  — масса;  $c$  — скорость света в вакууме, равное  $3,0 \cdot 10^8$  м/с.

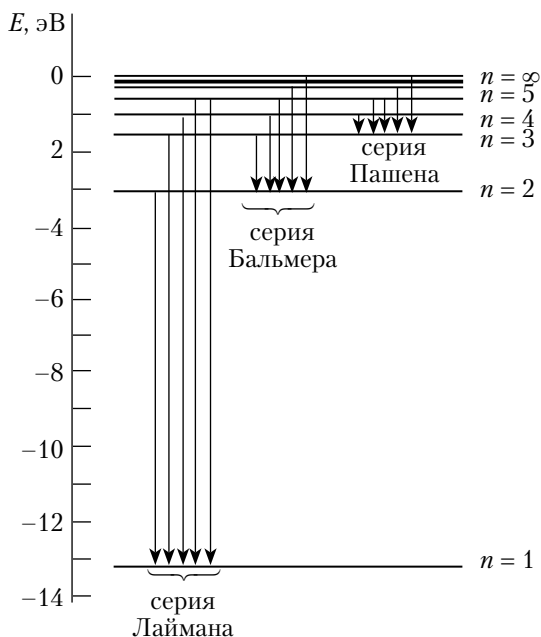
Масса и энергия взаимно связаны как свойство материи.

При переходе электрона из одного состояния в другое энергия выделяется или поглощается дискретно, т.е. отдельными квантами, что объясняет происхождение линейчатых атомных спектров. Предложенная Бором теория была применена к расчету радиусов возможных стационарных орбит (оболочек) электронов в атоме водорода в соответствии с электронными переходами на дискретные свободные уровни (рис. 2.1) Н. Бор объяснил происхождение и характер линейчатого спектра атома водорода. Серии линий подчиняются закону Ридберга (1889):

$$\nu = c/\lambda,$$

где  $\nu$  — частота;  $\lambda$  — длина волны каждой линии;  $c$  — скорость света.

При возбуждении атом излучает кванты, обладающие различной строго определенной энергией, которая равна  $h\nu$ , т.е. разности между энергиями возбужденного и менее возбужденного атомов или атома в нормальном состоянии. Граница серий соответствует «прыжку» электрона, в том числе в бесконечность.



**Рис. 2.1. Схема энергетических уровней и квантовые переходы атома водорода**

Модель Бора не могла объяснить особенности спектров многоэлектронных атомов элементов более сложных, чем атом водорода. Позднейшие исследования показали, что электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу, и ему следует приписать определенную длину волны, которая зависит от его энергии. Это положение, выдвинутое Л. де Бройлем в 1927 г., легло в основу фундаментальной теории — квантовой механики, методы которой в настоящее время используются для расчетов свойств атомов, молекул и состоящих из них твердых тел. Де Бройль предложил уравнение, полученное совместным решением, связывающим уравнения Планка и Эйнштейна, т.е. связь длины волны электрона ( $\lambda$ ) или любой другой микрочастицы, в том числе фотона, с их массой ( $m$ ) и скоростью ( $v$ ), где произведение массы тела на скорость было названо импульсом или количеством движения:

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

где  $h$  — постоянная Планка;  $v$  — скорость частицы;  $m$  — ее масса;  $\lambda$  — длина волны.

Де Бройль высказал мысль о том, что корпускулярно-волновая двойственность присуща всем микрообъектам, т.е. движение микрообъекта можно рассматривать как волновой процесс, аналогичный движению фотона. Дифракция и интерференция света являются волновыми процессами. Расчеты показали, что длина их волн соответствует порядку размера атомов, что было отличным экспериментальным подтверждением закона де Бройля. Позже была обнаружена дифракция для протонов, нейтронов и других элементарных частиц.

Другим фундаментальным исследованием квантовой механики в отношении микрочастиц считают сформулированное немецким физиком В. Гейзенбергом соотношение неопределенностей, связанное с фундаментальными свойствами частиц. Импульс и координаты электрона и других микрочастиц в декартовой системе координат нельзя вычислить точно. Можно определить только вероятность  $\psi$  нахождения микрочастицы в определенном объеме пространства  $dV_{x,y,z}$ . Квантовая волновая механика изучает законы движения микрообъектов в силовых полях. Главной ее особенностью является вероятностный, статистический характер определения физической величины. Здесь электроны, атомы, молекулы и т.д. имеют и корпускулярные, и волновые свойства. Для квантовомеханического описания поведения электрона применяют **уравнение Шредингера** (1925—1926) — дифференциальное уравнение в частных производных для функции состояния или *волновой функции*  $\psi(x, y, z)$ , соответствующей амплитуде трехмерного волнового процесса. В простейшем случае оно может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi,$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $m$  — масса электрона;  $U$  — потенциальная энергия электрона;  $x, y, z$  — координаты электрона в пространстве;  $\psi$  — волновая функция.

Верность уравнения Шредингера подтверждена совпадением его решений относительно энергии  $E$  с опытными данными из атомных спектров. Определить точно энергию и положение электрона одновременно невозможно, поэтому в квантово-механической модели атома используют вероятностный подход. Вероятность нахождения электрона в некотором малом объеме  $\Delta V$  выражается произведением  $\psi^2 \Delta V$  или  $\psi^2 dV(d_x \cdot d_y \cdot d_z)$ . Величина  $\psi^2$  выражает *плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства* и включает главные квантовые числа, поскольку в любом атоме состояние электрона определяется набором квантовых чисел  $n, l$  и  $m$  (см. ниже).

*Вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства в 95% выражается произведением  $\psi^2 dV$ .* Иначе говоря, плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции. Под электронным облаком следует понимать область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть заряда и массы электрона (например, 90%).

Волновая функция  $\psi$  имеет особенное значение для характеристики волнового состояния электрона. Подобно амплитуде, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина  $\psi^2$  всегда положительна. Чем больше значение  $\psi^2$  в данной области пространства, тем выше вероятность существования электрона и его воздействие в каком-либо процессе. Э. Шредингер использовал функцию  $\psi$  как характеризующую амплитуду стоячей волны при переходе из одного стационарного состояния в другое в функциях координат электрона  $(x, y, z)$

при квантованности энергетических состояний электрона в атоме. В первом приближении, в атоме могут образовываться стоячие волны (как, например, в струне при игре на гитаре).

**Орбиталью** называется область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона, движущегося относительно ядра. Поскольку электрон имеет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение этого заряда в пространстве, получившее название электронного облака, плотность которого пропорциональна квадрату волновой функции. Для атома эту область называют **атомной орбиталью (АО)**, для молекулы — **молекулярной орбиталью (МО)**. Электроны, обладающие близкими значениями энергии, образуют отдельные энергетические уровни или электронные оболочки, которые, в свою очередь, подразделяются на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-*подуровни* или *подоболочки* (по начальным буквам английских слов *sharp* — отчетливый, резкий; *principal* — главный; *diffuse* — распространять, рассеивать; *fundamental* — основной, коренной), которые соответствуют номеру уровня, характеризуются формой орбиталей и квантовыми числами.

**Строение электронных оболочек атомов различных химических элементов.** Квантовые числа характеризуют состояния электронов. Каждая электронная орбиталь в атоме (АО) — это геометрическое понятие, которое можно описать с помощью трех квантовых чисел: главного (*n*), определяющего энергетический уровень, орбитального или азимутального (*l*) и магнитного (*m<sub>l</sub>*), характеризующих движение электрона в пространстве. Однако, как показало изучение атомных спектров, для полного отображения свойств электронов трех квантовых чисел недостаточно. Каждый электрон обладает также собственным моментом движения, характеризующимся спиновым квантовым числом (*m<sub>s</sub>* или *s*). Таким образом, состояние электрона в атоме может быть полностью описано четырьмя указанными квантовыми числами.

**Главное квантовое число (*n*)** определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Оно принимает значения целых чисел ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) и соответствует номеру периода Периодической системы элементов. Чем больше *n*, тем выше энергетический уровень электронных оболочек, получивших буквенные обозначения *K, L, M, N* и далее в порядке латинского алфавита. Каждой оболочке соответствует свое квантовое число *n*: для *K*-оболочки  $n = 1$ , для *L*-оболочки  $n = 2$ , для *M*-оболочки  $n = 3$  и т.д. Максимальное число электронов, способное находиться на данной оболочке, не более  $2n^2$ .

Из Периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

**Пример 2.1.** Химический элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит,  $n = 5$ . В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ( $n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$ ); внешним будет пятый энергетический уровень ( $n = 5$ ).

**Орбитальное квантовое число (*l*)** характеризует геометрическую форму орбитали. Они принимают значения целых чисел от 0 до  $(n - 1)$ . Незави-



симо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы (рис. 2.2), равноценная по энергии.

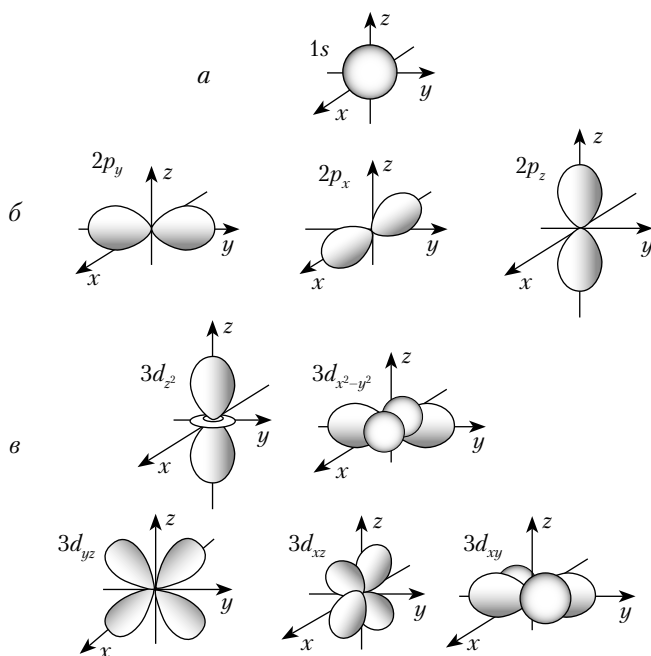


Рис. 2.2. Формы электронных оболочек различных атомных орбиталей:

*a* — *s*-орбиталь; *б* — *p*-орбиталь; *в* — *d*-орбиталь

Набор орбиталей с одинаковыми значениями числа  $n$  называется *энергетическим уровнем*, а с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  — *подуровнем* (оболочки):

для  $l = 0$ : *s*-подуровень, *s*-орбиталь — форма орбитали сфера;

$l = 1$ : *p*-подуровень, *p*-орбиталь — форма орбитали гантель;

$l = 2$ : *d*-подуровень, *d*-орбиталь — орбиталь сложной формы;

$l = 3$ : *f*-подуровень, *f*-орбиталь — орбиталь еще более сложной формы.

На первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает единственное значение  $l = n - 1 = 0$ . Форма орбитали — сферическая, и имеется только один подуровень. Для второго энергетического уровня ( $n = 2$ ) орбитальное квантовое число может принимать два значения:  $l = 0$ , *s*-орбиталь — сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне;  $l = 1$ , *p*-орбиталь — гантель. Таким образом, на втором энергетическом уровне (оболочке) имеются два подуровня:  $2s$  и  $2p$ .

Для третьего энергетического уровня ( $n = 3$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает три значения:  $l = 0$ , *s*-орбиталь — сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне;  $l = 1$ , *p*-орбиталь — гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне;  $l = 2$ , *d*-орбиталь более сложной формы. Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня:  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ .

Аналогичные рассуждения могут быть проведены и для последующих уровней.

**Магнитное квантовое число ( $m_l$ )** характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль. Это означает, что для каждой формы орбитали существует  $(2l + 1)$  энергетически равноценных ориентаций в пространстве.

Для  $s$ -орбитали ( $l = 0$ ) такое положение одно и соответствует  $m_l = 0$ . Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ) — три равноценные ориентации в пространстве ( $2l + 1 = 3$ ):  $m_l = -1, 0, +1$  (см. рис. 2.2).

Для  $d$ -орбитали ( $l = 2$ ) — пять равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 5$ ):  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ . Формы орбиталей схематично представлены на рис. 2.2 в виде шара, гантелей и более сложных фигур.

Для  $f$ -орбитали ( $l = 3$ ) — семь равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 7$ ):  $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

Таким образом, на  $s$ -подуровне одна, на  $p$ -подуровне три, на  $d$ -подуровне пять и на  $f$ -подуровне семь орбиталей.

Изучение свойств электронов, входящих в состав реальных атомов, показало, что электрон обладает еще одной физической характеристикой, **спином** — четвертой квантовой характеристикой, не связанной с пространственным положением электрона и с каким-либо перемещением.

**Спиновое квантовое число ( $m_s$ )** характеризует собственный момент электрона. Проекция этого момента количества движения электрона на избранное направление (например, ось  $z$ ) и является спиновым квантовым числом или спином. Это число принимает только два значения —  $+1/2$  или  $-1/2$ . Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением.

Электрон атома водорода занимает орбиталь с наиболее низкой энергией, что соответствует *основному* (наиболее стабильному) *состоянию* атома и записывается как  $1s^1$  или  $1s$ . Электронная конфигурация водородоподобных систем  $\text{He}^+$  и  $\text{Li}^{2+}$  такая же, как у атома водорода  $\text{H}$ , хотя заряды ядер другие. Когда электрон получает дополнительную энергию, он переходит на более высокую орбиталь, чем  $1s$ . Такое состояние называют *возбужденным*. В качестве примера в табл. 2.1 приведен расчет числа электронов для первых трех энергетических уровней атома.

Таблица 2.1

**Максимальное количество электронов на каждом подуровне для первых трех уровней атома**

Уровень $N$	Подуровень $l = n - 1$	Орбитали $m_l = -l, 0, l$	Спин $m_s = \pm 1/2$	Максимальное число электронов подуровня	Максимальное число электронов уровня
$K$ ( $n = 1$ )	$s$ ( $l = 0$ )	0	$+1/2, -1/2$	2	2
$L$ ( $n = 2$ )	$s$ ( $l = 0$ )	0	$+1/2, -1/2$	2	8

Уровень $N$	Подуровень $l = n - 1$	Орбитали $m_l = -l, 0, l$	Спин $m_s = \pm 1/2$	Максимальное число электронов подуровня	Максимальное число электронов уровня
$L$ ( $n = 2$ )	$p$ ( $l = 1$ )	-1	+1/2, -1/2	6	
		0	+1/2, -1/2		
		1	+1/2, -1/2		
$M$ ( $n = 3$ )	$s$ ( $l = 0$ )	0	+1/2, -1/2	2	18
	$p$ ( $l = 1$ )	-1	+1/2, -1/2	6	
		0	+1/2, -1/2		
		1	+1/2, -1/2		
	$d$ ( $l = 2$ )	-2	+1/2, -1/2	10	
		-1	+1/2, -1/2		
		0	+1/2, -1/2		
		1	+1/2, -1/2		
		2	+1/2, -1/2		

### Принципы заполнения орбиталей

1. **Принцип Паули (1925):** в атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел ( $n, l, m_l, m_s$ ) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами). Набор квантовых чисел полностью характеризует состояние каждого электрона.

2. **Принцип наименьшей энергии:** минимум энергии соответствует максимальной устойчивости системы. Под системой понимают атомы, молекулы, реагенты и т.д. Согласно **правилу Клечковского** электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии связи с ядром, начиная с наименьшей. Последовательность возрастания энергии орбиталей можно определить с помощью правила Клечковского. Соответственно правилу наименьшей энергии, что подтверждено экспериментально, энергия орбиталей возрастает в ряду:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < < 7s$  и т.д.

Энергия электрона зависит не только от значения главного квантового числа  $n$ , но и от значения  $l$ . При увеличении заряда ядра последовательное заполнение электронных орбиталей происходит последовательно от орбиталей с меньшим значением суммы  $n + l$  к орбиталям, имеющим большую сумму  $n + l$ , а в случае равенства сумм — в направлении увеличения значения главного квантового числа  $n$ .

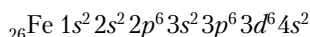
3. **Правило Гунда (1927):** атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного квантового подуровня, т.е. суммарное спиновое число должно быть макси-

*мальным*. В соответствии с этим правилом заполнение орбиталей одной подоболочки в основном состоянии атома начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того, как одиночные электроны займут все орбитали в данной подоболочке, их заполнение продолжается вторыми электронами с противоположными спинами.

### Электронная конфигурация химического элемента

Запись, отражающая распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням, называется *электронной конфигурацией этого элемента*. Она может быть приведена как для основного (невозбужденного), так и возбужденного состояния атома. При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число ( $n$ ), буквами — подоболочки ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -), а число электронов в данной подоболочке — степени над их буквенными обозначениями. При составлении электронных конфигураций элементов учитывают вышеизложенные принципы заполнения орбиталей (принцип Паули, правила Клечковского и Гунда).

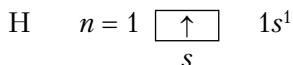
**Пример 2.2.** Железо (Fe) находится в четвертом периоде Периодической системы химических элементов. Так как его порядковый номер 26, то атом железа имеет 26 электронов, распределенных по четырем энергетическим уровням и их подуровням. Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим соответствующую атому железа электронную конфигурацию:



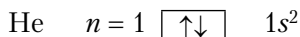
Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью энергетических или квантовых ячеек — так называемых графических электронных формул. Каждая атомная орбиталь (АО) в данном случае условно обозначается в виде клеточки  $\square$ . Для  $s$ -оболочки имеется одна АО  $\square$ , для  $p$ -оболочки — три АО  $\square\square\square$ , для  $d$ -оболочки — пять АО  $\square\square\square\square\square$ , для  $f$ -оболочки — семь АО  $\square\square\square\square\square\square\square$ . Свободная клетка обозначает свободную орбиталь, которую могут занимать электроны при возбуждении атома.

Электроны обозначаются стрелками  $\uparrow$  или  $\downarrow$ , направление стрелки условно указывает направление спина электрона. Электроны с разными спинами обозначаются противоположно направленными стрелками  $\uparrow\downarrow$ . На каждой орбитали не может быть двух электронов с одинаковыми спинами, т.е. допускается заполнение  $\uparrow\downarrow$  и невозможно заполнение  $\uparrow\uparrow$  или  $\downarrow\downarrow$ . Рассмотрим строение электронных оболочек атомов элементов в основных состояниях и расположенных в начале Периодической системы Менделеева.

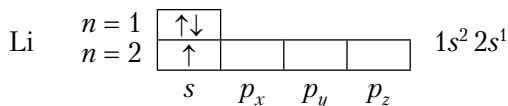
В атоме водорода единственный электрон находится на  $s$ -подуровне первого уровня:



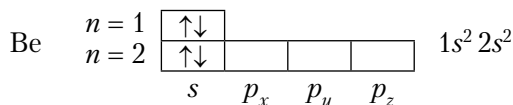
На первом уровне помещается не более двух электронов, поэтому следующий за водородом инертный элемент гелий имеет завершенную электронную оболочку:



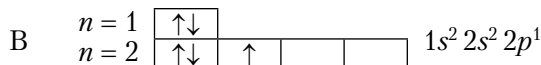
В соответствии с принципом Паули третий электрон в атоме лития поступает на  $s$ -подуровень второго уровня:



Застройка этого подуровня заканчивается в атоме бериллия:



Пятый электрон атома бора занимает первую из трех орбиталей  $2p$ -подуровня:



В пределах каждого подуровня электроны стремятся занять наибольшее число орбиталей. В соответствии с этим в электронной оболочке атома углерода заняты две орбитали  $2p$ -подуровня (правило Гунда).



Атом неона ( $Z = 10$ ) содержит максимальное число электронов (8) на втором уровне. Благодаря высокой устойчивости завершённой электронной оболочки (октет) неон химически инертен.



В атомах третьего периода орбитали заполняются аналогично второму периоду, но свободными остаются пять  $d$ -орбиталей.

Четвёртый же период начинается с заполнения не  $3d$ -подуровня, а  $4s$ -, и только потом заполняется  $3d$ -, начиная со скандия ( $Z = 21$ ). После завершения построения  $4s$ - и  $3d$ -подуровней заполняется  $4p$ -подуровень внешнего слоя у шести последних  $p$ -элементов. В этом периоде у элементов хрома ( $Z = 24$ ) и меди ( $Z = 29$ ) наблюдается самопроизвольный переход одного электрона с внешнего  $4s$ -подуровня на энергетически более «выгодный»  $3d$ -подуровень (ближе к положительно заряженному ядру атома). Это явление получило название «провал» или «проскок» электрона.

У элементов пятого периода происходит аналогичное заполнение электронами уровней и подуровней, как и в четвёртом периоде. У рубидия и стронция  $5s$ -состояние оказывается более выгодным, чем  $4d$ -состояние. Заполнение  $4d$ -подоболочки начинается с иттрия ( $Z = 39$ );  $4f$ -орбитали остаются свободными вплоть до редкоземельного церия ( $Z = 58$ ), находящегося в шестом периоде. Начиная с церия, заполняются  $4f$ -орбитали (группа 3, лантаниды). Другая группа из 14 элементов (актинидов) с достраивающимися  $5f$ -орбиталями располагается в седьмом периоде.

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делятся на четыре типа:

1) *s-элементы*, у которых заполняются электронами *s*-орбитали внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого следующего периода;

2) *p-элементы*, у которых заполняются электронами *p*-орбитали внешнего уровня. Это последние шесть элементов каждого последующего периода (кроме первого и седьмого); *s*- и *p*-электроны на внешнем квантовом уровне *s*- и *p*-элементов являются валентными;

3) *d-элементы*, в которых заполняются электронами *d*-орбитали второго снаружи уровня, а на внешнем подуровне остаются один или два электрона. К ним относятся элементы вставных декад больших периодов 8-групповой таблицы или с 3–12 групп в 18-групповой таблице, расположенные между *s*- и *p*-элементами (их называют переходными элементами);

4) *f-элементы*, в которых заполняются электронами *f*-орбитали 4*f*- и 5*f*-подуровней, а валентными остаются, как правило,  $(n - 1)d^1ns^2$ , в основном, до пяти-шести  $(n - 1)d$ -электронов.

**Правило октета** основывается на наблюдении того, что атомы имеют тенденцию отдавать, принимать или объединять электроны так как чтобы заполнить восемью электронами внешнюю оболочку. Фтор, имеющий в основном состоянии электронную конфигурацию  $1s^22s^22p^5$ , принимая электрон, образует анион  $F^-$  с электронной конфигурацией  $1s^22s^22p^6$  благородного газа неона ( $Z = 10$ ) группы 18. Атому углерода C ( $Z = 6$ ) с электронной конфигурацией  $1s^22s^22p^2$  «удобно» объединять четыре электрона с другим атомом без образования иона (ковалентная связь в органических соединениях), что удовлетворяет октетной структуре. Атомы металлов групп 1 и 2 Периодической таблицы элементов с  $n = 2, 3$ , «теряя» электроны и образуя катионы, приобретают октетную электронную формулу предшествующего по таблице благородного газа. Правило октета может быть расширено с учетом заполнения *ns*-, *np*- и *nd*-подуровней атомов электронами.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Кто впервые сформулировал законы квантовой механики, основанной на квантовой теории излучения энергии?
2. В чем состоят постулаты Бора?
3. В чем состоит принцип наименьшей энергии заполнения атомных орбиталей?
4. Какова электронная конфигурация химического элемента  $Z = 26$ ?
5. Какая электронная конфигурация соответствует иону  $O^{2-}$ ?
6. Какие электронные конфигурации соответствуют катионам  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ ?
7. Сокращенные электронные структуры атомов выражены формулами ...  $4s^23d^{10}4p^3$  и ...  $4d^25s^2$ . Назовите эти элементы.

## Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Сколько и какие квантовые числа, применяющиеся для описания состояния электронов в атоме, вы знаете?  
1) 1; 2) 5; 3) 4; 4) 2; 5) 8.

2. Какое максимальное число электронов могут занимать  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбитали данного энергетического уровня?  
1) 2, 8, 16, 26; 2) 2, 6, 10, 14; 3) 2, 5, 21, 34; 4) 5, 7, 13, 30; 5) 2, 7, 14, 40.
3. Какие электронные конфигурации в атоме невозможны: а)  $1p^2$ ; б)  $2p^8$ ; в)  $3s^2$ ; г)  $3f^{15}$ ; д)  $3d^5$ ?  
1) а, б, в; 2) а, б, г; 3) б, в, г, д; 4) а, г, д; 5) в, г, д.
4. Чему равны значения квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  для внешнего электрона атома калия?  
1) 4, 1, 0; 2) 3, 2, 1; 3) 4, 0, 0; 4) 3, 0, 1; 5) 4, 1, 1.
5. Какие из электронных конфигураций, отражающих строение невозбужденного атома, невозможны: а)  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ ; б)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^3$ ; в)  $1s^2 2s^2 2p^5$ ; г)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ; д)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ ?  
1) а, б, д; 2) а, б, в, д; 3) в, г, д; 4) б, в, г, д; 5) а, в, г.
6. Чему равен суммарный спин  $d$ -электронов невозбужденного атома железа?  
1) 0; 2)  $3/2$ ; 3) 1; 4) 3; 5) 2.
7. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атома имеют следующие значения:  $n = 3$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  и суммарный спин  $\sum m_s = +1/2$  или  $-1/2$ . Какая электронная конфигурация соответствует атому этого элемента?  
1)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ; 2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ; 3)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ; 4)  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; 5)  $1s^2 2s^2 2p^6$ .
8. Чему равно общее количество орбиталей у атома, для которого главное квантовое число  $n = 4$ ?  
1) 4; 2) 6; 3) 9; 4) 30; 5) 12.
9. Сколько свободных  $d$ -орбиталей имеются у невозбужденных атомов титана и ванадия?  
1) 4 и 3; 2) 3 и 2; 3) 3 и 3; 4) 4 и 2; 5) 3 и 5.
10. Сколько неспаренных электронов имеют невозбужденные атомы бора, серы и марганца?  
1) 1, 4, 4; 2) 3, 2, 6; 3) 1, 6, 4; 4) 1, 2, 5; 5) 3, 2, 4.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (3).

Для описания состояния электронов в атоме используются четыре квантовых числа:

- Главное квантовое число ( $n$ ) определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра атома, размер электронного облака. Принимает целочисленные значения от 1 до  $\infty$  и соответствует номеру периода Периодической системы.

- Орбитальное квантовое число ( $l$ ) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значения целых чисел от 0 до  $(n - 1)$ . Набор орбиталей с одинаковыми значениями  $n$  называется энергетическим уровнем, с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  — подуровнем. Для  $l = 0$   $s$ -подуровень, форма орбитали сфера; для  $l = 1$   $p$ -подуровень, форма орбитали — гантель; для  $l = 2$   $d$ -подуровень, орбиталь сложной формы (в виде четырех лепестков); для  $l = 3$   $f$ -подуровень, орбиталь еще более

сложной формы. На первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) орбитальное квантовое число имеет только одно значение  $l = n - 1 = 0$ . Следовательно, на первом энергетическом уровне имеется только один подуровень —  $1s$ . Для второго энергетического уровня ( $n = 2$ ) уже имеются два значения орбитального квантового числа 0 и 1. Отсюда на втором энергетическом уровне имеются два подуровня  $2s$  и  $2p$ . По аналогии на третьем энергетическом уровне имеются три энергетических подуровня  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ , а на четвертом четыре подуровня —  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  и  $4f$  и т.д.

- Магнитное квантовое число ( $m_l$ ) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль. Это означает, что для каждой формы орбитали существуют  $(2l + 1)$  энергетически равноценных положения в пространстве. Для  $s$ -орбитали ( $l = 0$ ) такое положение одно:  $m_l = 0$ . Для  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ) — три равноценные ориентации в пространстве ( $2l + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ ), для  $d$ -орбитали соответственно пять и для  $f$ -орбитали — семь.

- Спиновое квантовое число ( $m_s$ ) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона, и принимает только два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ , соответствующие противоположным направлениям вектора магнитного момента на выбранную ось движения электрона.

## 2. Правильный ответ (2).

Электронную орбиталь могут занимать только два электрона с противоположными спинами. Для каждой формы орбитали существуют  $(2l + 1)$  энергетически равноценных положения в пространстве. Для  $s$ -орбитали ( $l = 0$ ) такое положение одно:  $m_l = 0$ , для  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ) — три ( $2l + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ ), для  $d$ -орбитали ( $l = 2$ ) соответственно пять ( $2l + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$ ) и для  $f$ -орбитали ( $l = 3$ ) — семь ( $2l + 1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7$ ). Таким образом, максимально возможное число электронов на  $s$ -орбитали равно 2, на  $p$ -орбитали —  $2 \cdot 3 = 6$ , на  $d$ -орбитали —  $2 \cdot 5 = 10$  и на  $f$ -орбитали —  $2 \cdot 7 = 14$ .

## 3. Правильный ответ (2).

В атоме невозможны следующие из перечисленных конфигураций:

- $1p^2$  — так как на первом энергетическом уровне существует только один  $s$ -подуровень;
- $2p^8$  — так как максимально возможное количество электронов на трех  $p$ -подуровнях равно  $2 \cdot 3 = 6$ ;
- $3f^{15}$  — так как на третьем энергетическом уровне нет  $f$ -подуровней (они появляются только на четвертом энергетическом уровне).

## 4. Правильный ответ (3).

Элемент калий находится в четвертом периоде Периодической системы,  $Z = 19$ , следовательно, его электронная конфигурация содержит четыре уровня, на которых распределены 19 электронов, и главное квантовое число  $n = 4$ . Электронная конфигурация атома калия имеет следующий вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , т.е. на четвертом внешнем уровне имеется только один электрон, находящийся на  $s$ -подуровне. Остальные подуровни четвертого уровня не заняты. Для  $s$ -подуровня величина орбитального квантового числа  $l = 0$  и, так как магнитное квантовое число изменяется в пределах от  $-l$  до  $+l$ , то оно также принимает единственное значение  $m_l = 0$ .

## 5. Правильный ответ (1).

Из приведенных электронных конфигураций невозбужденного атома невозможны следующие:

- $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$  — так как  $3s$ -подуровень не может заполняться при незаполненном  $2p$ -подуровне, максимально вмещающем шесть электронов;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^3$  — так как после заполнения  $3s$ -подуровня идет заполнение  $3p$ -, а не  $3d$ -подуровня;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$  — так как, согласно правилу Клечковского, сначала заполняется  $4s$ - (сумма квантовых чисел  $n + l = 4 + 0 = 4$ ) и только потом  $3d$ -подуровень (сумма квантовых чисел  $n + l = 3 + 2 = 5$ ).



### 6. Правильный ответ (5).

Элемент железо имеет следующую электронную конфигурацию:  ${}_{26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Согласно правилу Гунда в пределах  $3d$ -подуровня электроны должны располагаться таким образом, чтобы их спин был максимальным, т.е. должно быть как можно больше неспаренных электронов. В графическом виде электронную конфигурацию  $3d$ -подуровня атома железа, содержащего пять орбиталей, можно представить следующим образом:

$3d$				
↑↓	↑	↑	↑	↑

На  $3d$ -подуровне атома железа находятся четыре неспаренных электрона, а их суммарный спин равен  $4 \cdot 1/2 = 2$ .

### 7. Правильный ответ (2).

Главное квантовое число  $n = 3$  обозначает, что в атоме имеются три энергетических уровня и, следовательно, последние два ответа неверны. Орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$  квантовые числа равны нулю только для  $s$ -подуровня. Следовательно, правильным может быть только один из двух первых ответов. Если бы на  $s$ -подуровне были два спаренных электрона с противоположными спинами, то их общий спин равнялся бы нулю. Отсюда следует, что на  $s$ -подуровне имеется только один неспаренный электрон и электронная конфигурация соответствующего атома должна быть  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

### 8. Правильный ответ (4).

Общее количество орбиталей в атоме является суммой всех орбиталей на каждом из четырех уровней. На первом уровне есть только  $1s$ -подуровень и одна орбиталь. На втором уровне кроме одной орбитали  $2s$ -подуровня имеются еще три орбитали  $2p$ -подуровня, т.е. всего четыре орбитали. На третьем уровне к одной  $3s$ - и трем  $3p$ -орбиталям добавляются еще пять орбиталей  $3d$ -подуровня, итого:  $1 + 3 + 5 = 9$  орбиталей. На четвертом уровне к одной орбитали  $4s$ -, трем орбиталям  $4p$ - и пяти орбиталям  $4d$ -подуровня добавляются еще семь орбиталей  $f$ -подуровня, т.е. всего  $1 + 3 + 5 + 7 = 16$  орбиталей. Итого в данном атоме находятся  $1 + 4 + 9 + 16 = 30$  орбиталей.

### 9. Правильный ответ (2).

Электронные конфигурации атомов титана и ванадия имеют вид:  ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$  и  ${}_{23}\text{V } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Следовательно, на пяти  $d$ -орбиталях атома титана имеется два, а атома ванадия — три электрона. Так как по правилу Гунда электроны на орбиталях располагаются таким образом, чтобы их суммарный спин был наибольшим, то электроны титана займут две  $d$ -орбитали, а ванадия — три (по одному неспаренному электрону на орбиталь). Отсюда число свободных  $d$ -орбиталей у невозбужденных атомов титана и ванадия будет соответственно равно  $5 - 2 = 3$  и  $5 - 3 = 2$ .

### 10. Правильный ответ (4).

Электронные конфигурации атомов этих элементов имеют вид:  ${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$ ,  ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  и  ${}_{25}\text{Mn } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ . Из них следует, что у атома бора имеется только один неспаренный электрон на  $2p$ -подуровне. У атома серы имеются четыре валентных электрона на  $3p$ -подуровне, содержащем три энергетически равноценные орбитали. Так как на орбитали не может быть больше двух электронов и при их заполнении выполняется правило Гунда (суммарный спин заполняющих электронов должен быть максимальным), то у атома серы на одной орбитали имеются два спаренных электрона, а на двух других — по одному неспаренному (всего два неспаренных электрона). В графическом виде электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома серы выглядит следующим образом:

$s$	$3p$			$3d$			
↓	↓						

У атома марганца последним заполняется  $3d$ -подуровень, имеющий пять орбиталей. Согласно правилу Гунда пять валентных электронов марганца расположатся по одному на всех пяти орбиталях  $d$ -подуровня, давая пять неспаренных электронов. В графическом виде электронная конфигурация внешнего электронного  $3d$ -подуровня атома марганца выглядит следующим образом:

$3d$				
↑	↑	↑	↑	↑

### Примеры решения задач

1. Какие из электронных конфигураций, отражающих строение невозбужденного атома, невозможны:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ,  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^3$ ,  $1s^2 2s^2 2p^1$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^7 4s^2$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ ?

*Решение.* Из приведенных электронных конфигураций невозбужденного атома невозможны следующие:

а)  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^3$  — так как  $3s$ -подуровень не может заполняться при незаполненном  $2p$ -подуровне, максимально вмещающем шесть электронов;

б)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^7 4s^2$  — так как максимальное количество электронов на любом  $p$ -подуровне, в том числе  $3p$ -подуровне, равно шести;

в)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$  — так как, согласно правилу Клечковского, сначала заполняется  $4s$ - (сумма квантовых чисел  $n + l = 4 + 0 = 4$ ) и только потом  $3d$ -подуровень.

2. Чему равны значения квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  для внешнего электрона атома натрия (Na)?

*Решение.* Элемент натрий (Na) находится в третьем периоде Периодической системы,  $Z = 11$ . Следовательно, его электронная конфигурация содержит три уровня, на которых распределены 11 электронов, и главное квантовое число  $n = 3$ . Электронная конфигурация атома натрия имеет следующий вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , т.е. на третьем внешнем уровне имеется только один электрон, находящийся на  $s$ -подуровне. Остальные подуровни третьего уровня не заняты. Для  $s$ -подуровня величина орбитального квантового числа  $l = 0$  и, так как магнитное квантовое число изменяется в пределах от  $-l$  до  $+l$ , то оно также принимает единственное значение  $m_l = 0$ .

3. Сколько неспаренных электронов и свободных орбиталей имеется в невозбужденном атоме ванадия (V)? Чему равен суммарный спин электронов предвнешнего  $d$ -подуровня этого атома?

*Решение.* Элемент ванадий имеет следующую электронную конфигурацию:  $^{23}\text{V } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Согласно правилу Гунда в пределах  $3d$ -подуровня электроны должны располагаться таким образом, чтобы их суммарный спин был бы максимальным, т.е. должно быть как можно больше неспаренных электронов. В графическом виде электронную конфигурацию  $3d$ -подуровня атома ванадия, содержащего пять орбиталей, можно представить следующим образом:

$3d$				
↑	↑	↑		

Таким образом, на  $3d$ -подуровне атома ванадия находятся три неспаренных электрона, а их суммарный спин равен  $3 \cdot 1/2 = 3/2$ , или 1,5. В атоме ванадия имеются две вакантные  $d$ -орбитали.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Что называется атомной орбиталью? Какие квантовые числа применяются для описания состояния электронов в атоме?

2. Какое максимальное число электронов могут занимать  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбитали энергетического уровня атомов с  $n = 6$ ?

3. Какие электронные конфигурации в атоме невозможны:  $1p^2$ ;  $2p^8$ ;  $3s^2$ ;  $3f^{15}$ ;  $3d^5$ ? Ответ обоснуйте.

4. Чему равны значения квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  для внешнего электрона атома калия?

5. Какие из электронных конфигураций, отражающих строение невозбужденного атома, невозможны:  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^3$ ;  $1s^2 2s^2 2p^5$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ ? Ответ обоснуйте.

6. Изобразите электронную конфигурацию невозбужденного атома железа (Fe) в графическом виде. Чему равен суммарный спин его  $d$ -электронов?

7. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атома некоего элемента имеют следующие значения:  $n = 3$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  и суммарный спин  $\Sigma m_s = +1/2$  или  $-1/2$ . Что это за элемент и какова его электронная конфигурация?

8. Чему равно общее количество орбиталей у атома, для которого главное квантовое число  $n = 4$ ? Ответ обоснуйте.

9. Сколько свободных  $d$ -орбиталей имеются у невозбужденных атомов титана и ванадия? Изобразите в графическом виде их электронную конфигурацию.

10. Сколько неспаренных электронов имеют невозбужденные атомы бора, серы и марганца? Изобразите в графическом виде их электронную конфигурацию.

11. Какой из нижеприведенных оксидов:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  является основным? Ответ обоснуйте.

12. Какой из нижеприведенных оксидов:  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства? Ответ обоснуйте.

13. Какой из нижеприведенных гидроксидов:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  растворяется в щелочах? Ответ обоснуйте.

14. Какой из нижеперечисленных гидроксидов:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  является наиболее сильным основанием? Ответ обоснуйте.

15. Какую высшую и низшую степени окисления проявляет атом химического элемента, структура внешнего энергетического уровня которого  $\dots 3s^2 3p^2$ ? Какой это химический элемент? Приведите электронную конфигурацию этого элемента в графическом виде.

16. Какую высшую и низшую степени окисления проявляет атом химического элемента, структура внешнего энергетического уровня которого  $\dots 3d^2 4s^2$ ? Какой это химический элемент? Приведите формулы его высшего оксида и гидроксида.

17. Элемент имеет следующую электронную конфигурацию:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Составьте формулы оксида и гидроксида этого элемента (Э), в которых он проявляет высшую степень окисления. Ответ обоснуйте.

18. Исходя из степени окисления кислотообразователя, определите, какой из нижеперечисленных гидроксидов:  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  является наиболее сильной кислотой. Ответ обоснуйте.

19. Атомы некоторых элементов имеют следующую структуру внешнего энергетического уровня:  $\dots 2s^1$ ,  $\dots 3s^2$ ,  $\dots 2s^2 2p^4$ ,  $\dots 3s^2 3p^5$ ,  $\dots 4s^2 4p^5$ . Атом с какой из вышеперечисленных структур обладает наибольшим сродством к электрону? Ответ обоснуйте.

20. Структуры внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов имеют вид:  $\dots 3s^2 3p^6$ ,  $\dots 3s^1$ ,  $\dots 4s^1$ ,  $\dots 2s^2$ ,  $\dots 3s^2 3p^1$ . Атом с какой из вышеперечисленных структур обладает наименьшей энергией ионизации? Ответ обоснуйте.

21. Изобразите в графическом виде электронную конфигурацию атома углерода. Имеет ли этот атом свободные орбитали и если имеет, то сколько?

22. Укажите количества протонов, нейтронов и электронов у изотопов нижеприведенных атомов: а) водорода с массовыми числами 1, 2 и 3; б) кислорода с массовыми числами 16, 17 и 18; в) урана с массовыми числами 235, 238 и 239.

23. Какие из нижеприведенных энергетических подуровней атома раньше заполняются электронами: а)  $4s$  или  $3d$ ; б)  $6s$  или  $5p$ ? Ответ обоснуйте.

24. Приведите электронную конфигурацию атома марганца (Mn) в графическом виде. Определите суммарный спин электронов внешнего энергетического уровня данного элемента.

25. Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит один электрон на  $4d$ -подуровне. В каком периоде, группе и подгруппе находится этот химический элемент в таблице Периодической системы? Как он называется?

26. Какие из нижеприведенных энергетических подуровней атома раньше заполняются электронами: а)  $5s$  или  $4d$ ; б)  $5s$  или  $4p$ ; в)  $4p$  или  $3d$ ? Ответ обоснуйте.

27. Приведите в графической форме электронную конфигурацию атомов химических элементов, имеющих в Периодической таблице порядковые номера 22 и 36. Назовите эти элементы. Сколько неспаренных электронов находятся на их внешнем энергетическом уровне?

28. Исходя из положения кремния (Si), германия (Ge) и олова (Sn) в Периодической таблице, определите высшую и низшую степени окисления этих элементов и напишите соответствующие структурные формулы водородных соединений, оксидов и гидроксидов.

Дополнительно см. задачи в работе [1].

## Глава 3

# ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН МЕНДЕЛЕЕВА

Основополагающий закон химии получил подтверждение на основе трудов Г. Мозли, Э. Резерфорда, Д. Чедвика и других ученых, показавших, что *заряд ядра элемента (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента в Периодической системе Менделеева*. Это соответствует представлениям современной квантовой теории.

Поэтому современная формулировка **Периодического закона Менделеева** выглядит следующим образом.

*Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов.*

Все семь периодов начинаются *s*-элементом ( $ns^1$ ), а заканчиваются (кроме первого) благородным газом ( $ns^2np^6$ ). Первый период заканчивается *s*-элементом гелием ( $1s^2$ ).

*s*-Элементы (металлы) находятся в группах 1 и 2, все *d*- и *f*-элементы (металлы) являются переходными элементами и занимают группы 3–12. *p*-Элементы расположены в группах 13–18. *f*-Элементы размещены внизу таблицы в два ряда (14 редкоземельных и 14 радиоактивных элементов).

Металлические свойства рассматриваются как способность атомов элементов легко отдавать электроны (в основном, 2–3), а неметаллические — присоединять электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую электронную конфигурацию, аналогичную благородным газам (группа 18). Эти способности могут быть количественно оценены энергией ионизации ( $I$ ) атома и его сродством к электрону ( $E_{\text{ср}}$ ).

**Периоды** — горизонтальные ряды элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа  $n$ . Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Исключение составляет Pd ( $Z = 46$ ), у которого четыре квантовых уровня, хотя расположен он в пятом периоде (с «провалом» электрона).

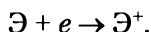
**Энергией ионизации ( $I$ )** называется та минимальная энергия, которая необходима для отрыва 1 моль электронов от 1 моль атомов какого-либо элемента:



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

становительную способность химического элемента. Чем меньше значение энергии ионизации, тем ярче выражены его металлические свойства. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные металлы, находящиеся в начале периодов, а наибольшие — благородные газы, находящиеся в конце периодов.

**Энергией сродства атома к электрону ( $E_{\text{ср}}$ )** называется энергия, выделяющаяся при присоединении 1 моль электронов к 1 моль нейтральных атомов:



Величина энергии  $E_{\text{ср}}$  для каждого элемента обычно выражаются в электронвольтах (эВ) или килоджоулях на моль (кДж/моль).

Для характеристики способности атомов притягивать к себе электроны введено понятие **электроотрицательность (ЭО)**. Учитывая, что эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элемента, данная характеристика имеет условный характер. Однако ее использование полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений. Согласно Р. Малликену, электроотрицательность равна полусумме энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = (I + E_{\text{ср}})/2.$$

По периодам с возрастанием порядкового номера усиливаются неметаллические и окислительные свойства элементов (способность к принятию электронов), а металлические и восстановительные свойства (способность к отдаче электронов) ослабевают. Это вызвано тем, что число электронных слоев не изменяется, а заряд ядра по периоду растет, поэтому связь электронов с ядром усиливается и, как следствие, уменьшается размер (радиус) атома. В том же направлении увеличиваются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность элементов.

Сложность использования подхода Малликена заключается в том, что нет надежных методов количественного определения энергии сродства к электрону. Один из ранних вариантов оценки ЭО приведен ниже в табл. 3.1. Из приведенных данных можно выявить следующие основные закономерности в изменении значений энергии сродства к электрону у  $s$ - и  $p$ -элементов.

1. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов.
2. Для всех благородных газов, а также  $s$ -элементов группы 2 значения  $E_{\text{ср}} < 0$ . Следовательно, все полностью заселенные электронные  $nl$ -оболочки ( $ns^2$  и  $np^6$ ) нейтральных атомов не только не способны присоединять дополнительный электрон, но даже отталкивают его. Подобное поведение также характерно для некоторых элементов с наполовину заполненными оболочками, например азота ( $N, Z = 7$ ) с  $2p^3$ .
3. Для элементов второго периода, обладающих высокими значениями  $I_1$ , сродство к электрону существенно меньше соответствующего значения  $E_{\text{ср}}$  для их соседей по подгруппе, например  $E_{\text{ср}, N} \ll E_{\text{ср}, P}$ ,  $E_{\text{ср}, O} < E_{\text{ср}, S}$ ,  $E_{\text{ср}, F} < E_{\text{ср}, Cl}$ . По-видимому, это связано с небольшими размерами атомов

этих элементов, что приводит к очень высокой электронной плотности в соответствующих отрицательных ионах. Высокая электронная плотность существенно увеличивает энергию межэлектронного отталкивания ( $E_{эз}$ ) и, таким образом, понижает величину  $E_{ср}$ .

Таблица 3.1

**Значения энергии сродства к электрону  $s$ - и  $p$ -элементов, эВ**

H 0,75							He ~0,0
Li 0,62	Be ~-0,5	B 0,28	C 1,26	N -0,07	O 1,46	F 3,40	Ne ~0,0
Na 0,55	Mg ~-0,4	Al 0,44	Si 1,38	P 0,75	S 2,08	Cl 3,62	Ar ~0,0
K 0,50	Ca ~-0,3	Ga 0,30	Ge 1,20	As 0,81	Se 2,02	Br 3,36	Kr ~0,0
Rb 0,49	Sr ~-0,3	In 0,30	Sn 1,20	Sb 1,07	Te 1,97	I 3,06	Xe ~0,0

Следует также обратить внимание на то, что многозарядные одноатомные анионы ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$  и т.д.) не существуют в свободном состоянии, поскольку ионы имеют отрицательные значения  $E_{ср,2}$ , т.е. не способны присоединять дополнительные электроны. Есть основания полагать, что такие ионы не существуют и в молекулах, и в кристаллах, поэтому запись формул  $Ca^{2+}S^{2-}$ ,  $Cu^{2+}O^{2-}$  и т.п. следует рассматривать лишь как весьма грубое приближение. Л. Полинг предложил термохимический метод расчета ЭО на основе определения разности энергии диссоциации соединения  $A-B$  и молекул образующих его элементов ( $A-A$ ) и ( $B-B$ ). Начальная таблица Полинга (табл. 3.2) приведена ниже. Он ввел шкалу относительных электроотрицательностей (ОЭО). За единицу принята с уточнениями ОЭО лития. Наименьшие значения ЭО имеют  $s$ -элементы первой группы 1 (у франция 0,8), а наибольшие — у  $p$ -элементов групп 16–17 в 18-групповой таблице с полностью или наполовину заполненной  $p$ -подоболочкой, например у атомов азота N (3), фосфора P (2,1), мышьяка As (2,2). Наибольшее значение ОЭО у фтора — почти 4, у благородных газов оно равно нулю.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно. Из этого следует, что для атомов большинства  $s$ - и  $d$ -металлов (группы 1–12 в 18-групповой таблице) присоединение электронов энергетически «невыгодно». Сродство к электрону атомов неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл (практически с групп 14–17 в Периодической системе). Это свидетельствует об усилении неметаллических свойств к концу периодов. Атомы с полностью сформированной, энергетически устойчивой конфигурацией внешнего электронного слоя ( $ns^2np^6$ ) при нормальных условиях химически инертны (благородные газы группы 18).



Относительные электроотрицательности элементов

H 2,1																	
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	La—Lu 1,0—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	

*Примечание:* лантаниды имеют значения относительных электроотрицательностей в области 1,08—1,14; актиниды имеют значения относительных электроотрицательностей в области 1,11—1,20; элементы группы 18 Периодической системы (благородные газы) имеют нулевую электроотрицательность; условной границей между металлами и неметаллами считается значение относительной электроотрицательности, равное 2, начиная от бора ( $Z = 5$ , группа 13).

**Группы** — вертикальные столбцы элементов с потенциально возможным одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Количество групп равно 18, что определяется максимально возможным числом внешних электронов ( $2 + 10 + 6$ ). В зависимости от того, какой подуровень ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -) заполняется валентными электронами, элементы Периодической системы подразделяются на:  $s$ -элементы,  $p$ -элементы,  $d$ -элементы и  $f$ -элементы (группа 3, лантаниды, актиниды). В группах сверху вниз усиливаются металлические и восстановительные свойства элементов, а неметаллические и окислительные ослабевают. Это объясняется тем, что с ростом числа электронных слоев увеличивается радиус атома, следовательно, должна ослабляться связь электронов с ядром. Неметаллы в Периодической системе занимают определенное положение: они находятся в группах 13—18, причем границу между металлами и неметаллами по диагонали образуют: алюминий (Al), германий (Ge), сурьма (Sb), полоний (Po). Эти элементы, являясь металлами, в силу своего промежуточного положения проявляют в той или иной степени свойства неметаллов.

Наиболее четко периодичность химических свойств элементов проявляется в образовании ими определенных химических соединений. Состав соединений обуславливается **степенью окисления элементов**, под которой понимается воображаемый (условный) заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что электронейтральное соединение состоит из ионов (см. гл. 3 и 10).

Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а в гидридах металлов –1 (например,  $\text{CaH}_2$ ). *Металлы не дают соединений,*



в которых они проявляли бы отрицательную степень окисления. Поэтому их низшая степень окисления равна нулю.

Низшая степень окисления неметаллов равна номеру группы Периодической системы на 18 групп за вычетом номера группы и соответствует числу электронов, которое необходимо присоединить к атому для образования электронной конфигурации ближайшего по Периодической системе благородного газа (правило октета). Например, у атома хлора (Cl), который находится в группе 17, низшая степень окисления равна  $-1$  ( $17 - 18 = -1$ ), у атома серы (S), что находится в группе 16, низшая степень окисления равна  $-2$  ( $16 - 18 = -2$ ). Расчеты степеней окисления элементов в различных соединениях подробно рассмотрены в гл. 10.

Относительная сила оснований (гидроксидов) связана с электроотрицательностью входящих в оксиды элементов. Оксиды и гидроксиды характерных металлов имеют основной характер, т.е. реагируют с кислотами с образованием солей. Наиболее сильные основания получаются из оксидов тех элементов, которые обладают наименьшей электроотрицательностью (1–1,5). С увеличением электроотрицательности элементов усиливаются кислотные свойства их оксидов и гидроксидов. Наиболее сильные кислоты получаются из оксидов тех элементов, которые обладают наибольшей электроотрицательностью (3–4). Гидроксиды элементов с промежуточной величиной электроотрицательности, например алюминия (2,7) и цинка (1,5), проявляют *амфотерные свойства*, т.е. способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами. С ростом степени окисления элементов основные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а кислотные — усиливаются.

**Квантовые числа электронов.** Каждая электронная орбиталь в атоме (иначе атомная орбиталь, АО) — это геометрическое понятие, которое можно описать с помощью трех квантовых чисел: главного ( $n$ ), орбитального ( $l$ ) и магнитного ( $m_l$ ), характеризующих движение электрона в пространстве. Как показало изучение атомных спектров, каждый электрон обладает также четвертым квантовым числом ( $m_s$ ), которое характеризует спин электрона — его собственный момент количества движения, имеющий квантовую природу и не связанный с каким-либо перемещением частицы. *Состояние электрона в атоме может быть полностью описано четырьмя квантовыми числами.*

Главное квантовое число ( $n$ ) принимает значения целых чисел ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) и соответствует номеру периода Периодической системы элементов. Чем больше значение  $n$ , тем выше энергетический уровень электронных оболочек, получивших буквенные обозначения  $K, L, M, N$  (см. гл. 2).

Орбитальное квантовое число ( $l$ ) определяет орбитальный момент количества движения электрона и, таким образом, характеризует геометрическую форму орбитали, принимает значение целых чисел от 0 до  $n - 1$ .

На первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает единственное значение  $l = n - 1 = 0$ . Форма орбитали — сферическая (узловых поверхностей, проходящих через центр ядра, нет). Орбиталь такой формы называется  $s$ -орбиталью. Таким образом, на первом энергетическом уровне только один подуровень —  $1s$ .

Для второго энергетического уровня ( $n = 2$ ) орбитальное квантовое число может принимать два значения:  $l = 0$ ,  $s$ -орбиталь — сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне;  $l = 1$ ,  $p$ -орбиталь — гантель (одна узловая поверхность, проходящая через центр ядра). Вероятность нахождения электрона по обе стороны от узловой поверхности одинакова. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня —  $2s$  и  $2p$ .

Для третьего энергетического уровня ( $n = 3$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает три значения:  $l = 0$ ,  $s$ -орбиталь — сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне;  $l = 1$ ,  $p$ -орбиталь — гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне;  $l = 2$ ,  $d$ -орбиталь сложной формы, имеющая две узловые поверхности. Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня —  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ .

**Магнитное квантовое число ( $m_l$ )** определяет ориентацию момента количества движения электрона, являющегося вектором. Для каждой формы орбитали существует  $(2l + 1)$  энергетически равноценных ориентаций в пространстве.

Для  $s$ -орбитали ( $l = 0$ ) такое положение одно и соответствует  $m_l = 0$ . Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ) — три равноценные ориентации в пространстве ( $2l + 1 = 3$ ):  $m_l = -1, 0, +1$ .

Для  $d$ -орбитали ( $l = 2$ ) — пять равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 5$ ):  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ .

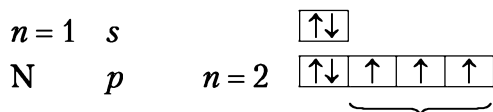
Для  $f$ -орбитали ( $l = 3$ ) — семь равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 7$ ):  $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

Таким образом, на  $s$ -подуровне — одна; на  $p$ -подуровне — три; на  $d$ -подуровне — пять и на  $f$ -подуровне — семь орбиталей. Каждая орбиталь (волновая функция) характеризуется набором трех квантовых чисел. Спиновое квантовое число ( $m_s$  или  $s$ ) характеризует собственный момент движения электрона. Проекция этого момента количества движения электрона на избранное направление (например, ось  $z$ ) является спиновым квантовым числом или спином. Это число принимает только два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением.

Точное решение уравнения Шредингера (см. гл. 2) возможно только для атома водорода и водородоподобных ионов. Для многоэлектронных атомов приходится прибегать к различного рода приближениям, в основном, из-за необходимости учета сил межэлектронного отталкивания.

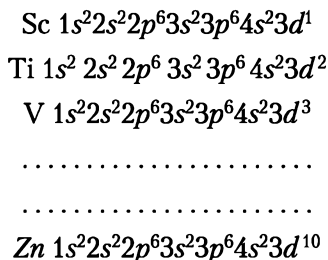
**Электронная конфигурация или электронная формула химического элемента** — это запись распределения электронов в его атоме по энергетическим уровням, подуровням и орбиталам.  $S$ -Орбиталь может принять только два электрона  $\boxed{\uparrow\downarrow}$  с антипараллельными спинами, графически обозначенными стрелками (см. гл. 2), что соответствует структуре атома гелия  $1s^2$ . Третий электрон в атоме лития должен занимать  $2s$ -орбиталь.

Таким образом, электронная конфигурация атома лития  $1s^2 2s^1$ . Электронная конфигурация атома бериллия (Be)  $1s^2 2s^2$ . Три электрона на  $2p$ -подуровне в атоме азота ( $Z = 7$ ) должны располагаться поодиночке на каждой из трех  $p$ -орбиталей:

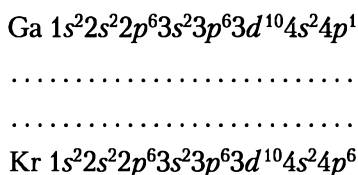


Окончательное заполнение  $p$ -подуровня соответствует электронной структуре благородного газа второго периода Периодической системы неона  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

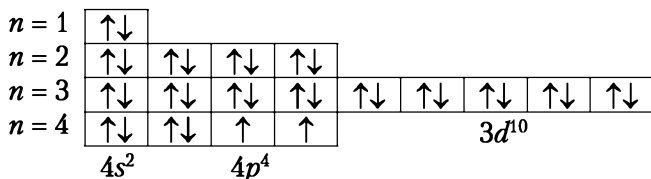
У элементов третьего периода сохраняется приведенная выше последовательность заполнения орбиталей. Однако четвертый период начинается с заполнения не  $3d$ -подуровня, а  $4s$ - (элементы: калий  $Z = 19$  и кальций  $Z = 20$ ) и только с элемента скандия ( $Z = 21$ ) до цинка ( $Z = 30$ ) включительно продолжается последовательное заполнение электронами предыдущего свободного  $3d$ -подуровня, что энергетически выгодно.



В четвертом периоде аналогично строится электронная структура атомов и  $p$ -орбитали — от элемента галлия ( $Z = 31$ ) до благородного газа криптона ( $Z = 36$ ) включительно:



Электронная конфигурация атома селена  $^{79}_{34}\text{Se}$  в виде квантовых ячеек имеет вид



Атом селена (группа 16, неметалл,  $Z = 79$ ) имеет шесть валентных электронов, поэтому его высшая степень окисления равна +6. Селен по последнему входящему электрону является  $p$ -элементом.

Высший оксид —  $\text{SeO}_3$ , гидроксид —  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (кислота сильнее серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и газообразное водородное соединение (гидрид) —  $\text{H}_2\text{Se}$  (кислотный характер).

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какова современная формулировка Периодического закона Менделеева?
2. Каковы главные квантовые числа и максимальное число электронов уровней  $K, L, M, N, O$ ?
3. Что называют энергией ионизации, сродством к электрону и электроотрицательностью химического элемента?
4. Как изменяются потенциалы ионизации электронов атомов?
5. Как изменяется электроотрицательность с увеличением порядкового номера химических элементов в группах?
6. Как изменяется электроотрицательность элементов от начала до конца периодов?
7. Как изменяются степени окисления химических элементов?
8. Сколько электронов содержится на внешнем энергетическом уровне атома элемента Э, образующего высший гидроксид состава  $\text{HЭO}_4$ ?
9. Сколько нейтронов содержит ядро нуклида фосфора  $^{31}_{15}\text{P}$ ?
10. На основании Периодической системы химических элементов охарактеризуйте химические свойства атомов элемента с порядковым номером 17.

### Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какой из оксидов:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  проявляет основные свойства?  
1)  $\text{CrO}_3$ ; 2)  $\text{NO}_2$ ; 3)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 4)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 5)  $\text{CO}_2$ .
2. Какой из оксидов:  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства?  
1)  $\text{NiO}$ ; 2)  $\text{MnO}$ ; 3)  $\text{MgO}$ ; 4)  $\text{FeO}$ ; 5)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3. Какой из гидроксидов:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  растворяется в щелочах?  
1)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; 2)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; 3)  $\text{KOH}$ ; 4)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 5)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
4. Какой из гидроксидов:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  является наиболее сильным основанием?  
1)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 3)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; 4)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; 5)  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .
5. Какую высшую и низшую степень окисления проявляет атом химического элемента, структура внешнего энергетического уровня которого  $\dots 3s^2 3p^2$ ? Какой это химический элемент?  
1) +2 и -4; 2) +2 и -2; 3) +4 и -2; 4) +4 и -4; 5) +4 и 0.
6. Какую высшую и низшую степень окисления проявляет атом химического элемента, структура внешнего энергетического уровня которого  $\dots 3d^2 4s^2$ ? Какой это химический элемент?  
1) +2 и -4; 2) +2 и -2; 3) +4 и -2; 4) +4 и -4; 5) +4 и 0.

7. Элемент имеет следующую электронную конфигурацию:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Составьте формулы оксида и гидроксида этого элемента (Э), в которых он проявляет высшую степень окисления.

1) ЭО и Э(ОН)<sub>2</sub>; 2) Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Э(ОН)<sub>3</sub>; 3) Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Э(ОН)<sub>2</sub>; 4) Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Н<sub>3</sub>ЭO<sub>4</sub>; 5) ЭО и НЭO<sub>3</sub>.

8. Исходя из степени окисления кислотообразователя, определите, какой из гидроксидов: H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> является наиболее сильной кислотой?

1) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 4) H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>; 5) HClO<sub>4</sub>.

9. Атомы некоторых элементов имеют следующую структуру внешнего энергетического уровня: ...2s<sup>1</sup>, ...3s<sup>2</sup>, ...2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, ...3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>, ...4s<sup>2</sup>4p<sup>5</sup>. Атом с какой структурой внешнего энергетического уровня обладает наибольшим сродством к электрону?

1) ...2s<sup>1</sup>; 2) ...3s<sup>2</sup>; 3) ...2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>; 4) ...3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>; 5) ...4s<sup>2</sup>4p<sup>5</sup>.

10. Структура внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов имеет вид: ...3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>, ...3s<sup>1</sup>, ...4s<sup>1</sup>, ...2s<sup>2</sup>, ...3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>. Атом с какой структурой внешнего энергетического уровня имеет наименьшую энергию ионизации?

1) ...3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>; 2) ...3s<sup>1</sup>; 3) ...4s<sup>1</sup>; 4) ...2s<sup>2</sup>; 5) ...3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (4).

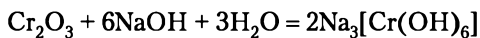
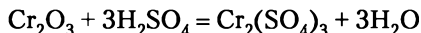
Для ответа на поставленный вопрос надо помнить, что основными свойствами (способностью реагировать с кислотами) обладают оксиды металлов, а неметаллы (*p*-элементы) образуют кислотные оксиды (реагируют со щелочами). В данном случае металлами являются Cr и Cu. Оба эти металла — *d*-элементы и имеют структуру внешнего валентного электронного уровня ...3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> и ...3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup> соответственно. Общим свойством соединений почти всех *d*-элементов является переменная степень их окисления. Медь образует соединения со степенями окисления +1 и +2 (наиболее характерная), в том числе соответствующие оксиды Cu<sub>2</sub>O и CuO, а хром — +2, +3 и +6 (соответствующие оксиды CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrO<sub>3</sub>). С увеличением степени окисления элементов в оксидах (гидроксидах) усиливается их кислотный характер. Поэтому CrO<sub>3</sub> является кислотным оксидом (степень окисления хрома +6), а Cu<sub>2</sub>O — основным (степень окисления меди +1). Cu<sub>2</sub>O + 2HCl = 2CuCl + H<sub>2</sub>O.

### 2. Правильный ответ (5).

Амфотерностью называется способность химического соединения проявлять как кислотные, так и основные свойства, т.е. реагировать как с основаниями, так и с кислотами. Таким образом, задача сводится к обнаружению из данного перечня оксида, обладающего этими свойствами.

Для ответа на поставленный вопрос необходимо помнить, что металлы, относящиеся к *s*-элементам, образуют основные оксиды (реагируют с кислотами). В данном случае к *s*-элементам относится Mg, поэтому MgO обладает основным характером. Все остальные металлы относятся к *d*-элементам. Общим свойством соединений почти всех *d*-элементов является переменная степень их окисления. С увеличением степени окисления элементов в оксидах (гидроксидах) усиливается их кислотный характер. В данном случае степени окисления никеля, марганца и железа соответственно в NiO, MnO и FeO равны +2, а хрома в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +3. Так как первые три элемента находятся в своих оксидах в наименьшей возможной степени окисления, то их оксиды обладают основными свойствами. Хром может образовывать следующие оксиды: CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrO<sub>3</sub> со степенями окисления +2, +3 и +6. Так как в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> степень окисления хро-

ма промежуточная, то этот оксид проявляет амфотерный характер ( $\text{CrO}$  обладает основными, а  $\text{CrO}_3$  кислотными свойствами).



### 3. Правильный ответ (1).

Задача сводится к обнаружению гидроксида, обладающего кислотными или амфотерными (взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями) свойствами. Известно, что гидроксиды *s*-элементов обладают основными свойствами (реагируют с кислотами). К *s*-элементам из приведенного перечня относятся калий, магний и кальций, следовательно, их гидроксиды  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  проявляют основной характер и не растворяются в щелочах. Железо является *d*-элементом. Общим свойством соединений почти всех *d*-элементов является переменная степень их окисления. С увеличением степени окисления элементов в гидроксидах усиливается их кислотный характер. В данном случае железо находится в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в низшей степени возможного окисления +2, поэтому данный гидрат оксида обладает основными свойствами. Хром также является *d*-элементом. В соединениях он может проявлять степени окисления +2, +3 и +6. Так как в  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  степень окисления хрома промежуточная (+3), то этот гидроксид проявляет амфотерный характер и поэтому растворяется в щелочах:



### 4. Правильный ответ (4).

Известно, что наиболее сильными основными свойствами (способность реагировать с кислотами) обладают гидроксиды *s*-элементов. Из приведенного перечня к *s*-элементам относятся кальций и барий. Следовательно, задача сводится к решению вопроса, какой гидроксид —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  сильнее. Эти гидроксиды образованы элементами, находящимися в главной подгруппе группы 2 Периодической системы. Основные свойства у элементов, находящихся в одной главной подгруппе, усиливаются при возрастании атомной массы. Поэтому в данном примере основные свойства наиболее ярко выражены у  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

### 5. Правильный ответ (4).

Исходя из представленной конфигурации внешнего электронного уровня, высшая степень окисления данного элемента равна +4 (отдача всех внешних электронов  $3s^2$  и  $3p^2$ ), а низшая —4, так как на незаполненный *p*-подуровень до его полного насыщения (до шести электронов) может быть принято четыре электрона ( $6 - 2 = 4$ ).

Величины высшей и низшей степеней окисления элементов могут быть также определены по их положению в Периодической системе. Согласно приведенной конфигурации внешнего электронного слоя данный элемент кремний (Si). Он находится в группе 14 и относится к неметаллам. Номер группы показывает величину высшей степени окисления (для кремния +4). Исключение составляют: кислород (группа 16), проявляющий в соединениях отрицательную степень окисления —2; фтор (группа 17) с характерной степенью окисления —1, элементы группы меди (группа 11), способные проявлять не только степень окисления +1, но +2 и +3. Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а с металлами (в гидридах) —1.

Низшая степень окисления элементов-неметаллов численно равна номеру группы за вычетом номера последней группы — 18 (для кремния  $14 - 18 = -4$ ). У металлов низшая степень окисления равна нулю.

### 6. Правильный ответ (5).

Исходя из представленной конфигурации внешнего электронного уровня, можно сделать вывод о том, что это металл титан (Ti), относящийся к *d*-элементам и находящийся в группе 4. Высшая степень окисления данного элемента равна +4 (отдача



всех внешних электронов  $4s^2$  и  $3d^2$ ), а низшая — нулю, так как металлы не имеют отрицательной степени окисления.

Величины высшей и низшей степеней окисления элементов могут быть определены по их положению в Периодической системе. Номер группы показывает величину высшей степени окисления (для титана +4). Исключение составляют: кислород (группа 16), проявляющий в соединениях отрицательную степень окисления –2; фтор (группа 17) с характерной степенью окисления –1, элементы группы меди (группа 11), способны проявлять не только степень окисления +1, но +2 и +3. Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а с металлами (в гидридах) — –1.

Низшая степень окисления элементов в неметаллах равна номеру группы за вычетом 18. У металлов низшая степень окисления равна нулю. Так как титан металл, его низшая степень окисления равна нулю.

#### 7. Правильный ответ (4).

Исходя из представленной электронной конфигурации, высшая степень окисления данного  $d$ -элемента равна +5 (отдача  $4s^2$  и  $3d^3$  электронов внешнего электронного слоя). Так как степень окисления кислорода равна –2, а молекула в целом электронейтральна, то формула высшего оксида этого элемента  $\text{Э}_2\text{O}_5$ . В связи с тем, что с увеличением степени окисления элементов в гидратах оксидов усиливается их кислотный характер, гидрат оксида данного  $d$ -элемента представляет собой кислоту с формулой  $\text{H}_3\text{ЭO}_4$  (а не  $\text{Э}(\text{OH})_5$ ).

#### 8. Правильный ответ (5).

Известно, что с увеличением степени окисления элемента-кислотообразователя кислотные свойства вещества усиливаются. Поэтому задача сводится к определению степеней окисления элементов в приведенных соединениях. Определение степени окисления элементов ( $x$ ) в указанных соединениях проводится с учетом их электронейтральности, принимая во внимание, что степень окисления водорода равна +1, а кислорода –2. Получим, что степень окисления серы в  $\text{H}_2\text{SO}_3$  равна +4 ( $+1 \cdot 2 + x + (-2) \cdot 3 = 0$ ;  $x = +4$ ), в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — +6 ( $+1 \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ ;  $x = +6$ ), фосфора в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — +5 ( $+1 \cdot 3 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ ;  $x = +5$ ), селена в  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  — +6 ( $+1 \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ ;  $x = +6$ ) и хлора в  $\text{HClO}_4$  — +7 ( $+1 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ ;  $x = +7$ ). Отсюда наиболее сильной кислотой является  $\text{HClO}_4$ .

#### 9. Правильный ответ (5).

Сродством к электрону называется энергетический эффект, возникающий при присоединении 1 моль электронов к 1 моль нейтральных атомов ( $\text{Э} + e \rightarrow \text{Э}^-$ ). Выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль). Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера, а наименьшие — элементы с электронной конфигурацией  $s^2$  (He, Be, Mg, Zn), с полностью или наполовину заполненными  $p$ -подуровнями (Ne, Ar, Kr, N, P, As). Исходя из представленных конфигураций внешнего электронного уровня, можно сделать вывод о том, что к галогенам относятся два последних элемента ( $3s^23p^5$  — Cl и  $4s^24p^5$  — Br). Сродство к электрону элементов одной группы усиливается при переходе к более тяжелому элементу (с большим порядковым номером). Следовательно, наибольшим сродством к электрону обладает Br с конфигурацией внешнего электронного слоя  $4s^24p^5$ .

#### 10. Правильный ответ (3).

Энергией ионизации называется та энергия, которая необходима для удаления 1 моль электронов от 1 моль нейтральных атомов элемента ( $\text{Э} - e \rightarrow \text{Э}^+$ ). Выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах (эВ). Величина энергии ионизации определяется электронной конфигурацией атома и имеет периодический характер. Энергия ионизации возрастает по периоду: наименьшая у щелочных металлов ( $s$ -элементов), наибольшая у благородных газов с законченной электронной оболочкой. В группе энергия ионизации уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. В данном примере имеется три  $s$ -элемента с конфигурациями внешнего

слоя  $3s^1$ ,  $4s^1$  и  $2s^2$  (Na, K и Be), из них к группе 1 относятся первые два элемента. Наименьшая величина энергии ионизации будет у калия (электронная конфигурация  $4s^1$ ), имеющего больший порядковый номер, чем натрий.

### Примеры решения задач

1. Чему равны значения квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  для внешнего электрона атома натрия (Na)?

**Решение.** Элемент натрий (Na) находится в третьем периоде Периодической системы,  $Z = 11$ . Следовательно, его электронная конфигурация содержит три уровня, на которых распределены 11 электронов, и главное квантовое число  $n = 3$ . Электронная конфигурация атома натрия имеет следующий вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , т.е. на третьем внешнем уровне имеется только один электрон, находящийся на  $s$ -подуровне. Остальные подуровни третьего уровня не заняты. Для  $s$ -подуровня величина орбитального квантового числа  $l = 0$  и, так как магнитное квантовое число изменяется в пределах от  $-l$  до  $+l$ , то оно также принимает единственное значение  $m_l = 0$ .

2. Сколько неспаренных электронов и свободных орбиталей имеется в невозбужденном атоме ванадия (V)? Чему равен суммарный спин электронов предвнешнего  $d$ -подуровня этого атома?

**Решение.** Элемент ванадий имеет следующую электронную конфигурацию:  ${}_{23}\text{V } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Согласно правилу Гунда в пределах  $3d$ -подуровня электроны должны располагаться таким образом, чтобы их суммарный спин был бы максимальным, т.е. должно быть как можно больше неспаренных электронов. В графическом виде электронную конфигурацию  $3d$ -подуровня атома ванадия, содержащего пять орбиталей, можно представить следующим образом:

$3d$				
↑	↑	↑		

Таким образом, на  $3d$ -подуровне атома ванадия находятся три неспаренных электрона, а их суммарный спин равен  $3 \cdot 1/2 = 3/2$ , или 1,5. В атоме ванадия имеются две вакантные  $d$ -орбитали.

3. Чему равно общее количество орбиталей у атома, для которого главное квантовое число  $n = 3$ ?

**Решение.** Общее количество орбиталей в атоме является суммой всех орбиталей на каждом из трех уровней. На первом уровне есть только  $1s$ -подуровень и одна орбиталь. На втором уровне кроме одной орбитали  $2s$ -подуровня имеются еще три орбитали  $2p$ -подуровня, т.е. всего четыре орбитали. На третьем уровне к одной  $3s$ -и трем  $3p$ -орбиталям добавляются еще пять орбиталей  $3d$ -подуровня, всего:  $1 + 3 + 5 = 9$  орбиталей. Итого в данном атоме находятся  $1 + 4 + 9 = 14$  орбиталей.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите современную формулировку Периодического закона Менделеева. Объясните, почему первопричиной периодичности свойств химических элементов является заряд ядра атома элемента, а не атомная масса или массовое число. С чем связана нецелочисленность атомных масс химических элементов? Каково число изотопов у атомов водорода, углерода? Каковы массы электронов и ядра нуклида углерода  ${}_{6}^{12}\text{C}$ ?



2. Два нуклида химических элементов имеют массовые числа 127. Назовите эти элементы. Каковы заряды ядер их атомов? Сколько электронов находятся на всех электронных орбиталях каждого атома? Сколько протонов и нейтронов содержат ядра атомов этих нуклидов? Приведите графические схемы распределения электронов по квантовым орбиталям.

3. Один из нуклидов хлора имеет массовое число 35. Каков заряд ядра его атома? Сколько электронов находятся на всех электронных оболочках его атома? Сколько протонов и нейтронов содержит ядро атома этого нуклида? Напишите электронную формулу невозбужденного атома элемента и графическую схему распределения электронов по орбиталям. Чему равен суммарный спин электронов в невозбужденном состоянии атома элемента? Сколько имеется в атоме этого элемента электронов с орбитальным квантовым числом  $l = 2$ ?

4. Какие характеристики электрона и электронной орбитали в атоме отражает орбитальное квантовое число  $l$ ? Какие значения может принимать  $l$ ? Запишите электронную конфигурацию атома сурьмы. Сколько имеется электронов в атоме сурьмы, для которых  $l = 1$ ? К какому типу электронных структур относится сурьма? Укажите валентные электроны ее атома. Для каждого из них приведите значения всех квантовых чисел.

5. Какие характеристики электрона и электронной орбитали в атоме отражает магнитное квантовое число  $m$ ? Какие значения может принимать  $m$ ? Запишите электронную конфигурацию атома кадмия. Для каждого из электронов его четвертого электронного уровня укажите значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел.

6. В чем заключается принцип Паули? Какое максимальное число электронов могут содержать: а) квантовые подуровни  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f$ ; б) четвертый квантовый уровень? Почему? Запишите электронные конфигурации атомов криптона и ксенона. Сколько на четвертом квантовом уровне каждого из них имеется вакантных квантовых ячеек (орбиталей)?

7. Используя правило Клечковского, расположите в порядке возрастания энергии подуровни  $4d$ ,  $5s$ ,  $5p$ . Приведите электронные конфигурации атомов цезия, лантана, церия, лютеция. К какому типу электронных структур они относятся?

8. Почему в квантовой механике отсутствует понятие траектории электрона в атоме? Чем различаются понятия «орбита» в модели атома Бора и «орбиталь» в квантово-механической модели? В атомах каких элементов реализуются структуры двух последних квантовых уровней: а)  $4s^2 4p^6 5s^2$ ; б)  $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ ? Составьте соответствующие полные электронные конфигурации.

9. Приведите электронные формулы элементов первых четырех периодов, атомы которых в невозбужденном состоянии имеют суммарный спин электронов, равный  $1\frac{1}{2}$ . К какому типу электронных структур и к каким группам относится каждый из них?

10. Приведите электронные формулы элементов первых пяти периодов, атомы которых в невозбужденном состоянии имеют суммарный спин электронов, равный трем. Объясните аномалию их строения. У каких еще элементов проявляется аналогичная аномалия?

11. Приведите электронные формулы элементов пятого периода, у каждого из которых суммарный спин электронов в атоме равен  $1/2$ . К какому типу электронных структур и к каким группам относится каждый из них?

12. Природный галлий  ${}_{31}\text{Ga}$  состоит из двух изотопов с массовыми числами 69 и 71. Средняя атомная масса галлия равна 69,72 г/моль. Определите содержание каждого нуклида (%). Сколько протонов и нейтронов содержат ядра их атомов? Составьте электронную конфигурацию невозбужденного атома галлия, приведите графическую схему распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям).

13. Запишите электронную конфигурацию невозбужденного атома марганца и его иона с зарядом  $2+$ , приведите графические схемы распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям). К какому типу электронных структур относится марганец? Укажите валентные электроны его атома. Для каждого из них приведите значения всех квантовых чисел. Чему равны суммарные спины электронов: а) атома марганца в невозбужденном состоянии; б) его иона с зарядом  $2+$ ? Сколько имеется электронов в атоме марганца с совокупностью главного и орбитального квантовых чисел  $n = 3$  и  $l = 2$ ?

14. Запишите электронную конфигурацию невозбужденного атома теллура и его иона с зарядом  $2-$ , приведите графические схемы распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям). Укажите валентные электроны его атома. Для каждого из них приведите значения всех квантовых чисел. К какому типу электронных структур относится теллур? Чему равны суммарные спины электронов: а) атома теллура в невозбужденном состоянии; б) его иона с зарядом  $2-$ ? Сколько имеется электронов в атоме теллура с совокупностью главного и орбитального квантовых чисел  $n = 4$  и  $l = 2$ ?

15. Природное серебро  $_{47}\text{Ag}$  состоит из двух изотопов с массовыми числами 107 и 109. Средняя атомная масса серебра равна 107,87 г/моль. Определите содержание каждого нуклида (%). Сколько протонов и нейтронов содержат ядра их атомов? Составьте электронную конфигурацию невозбужденного атома серебра с учетом «провала» электрона, приведите графическую схему распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям).

16. Исходя из электронной конфигурации невозбужденного атома титана и графической схемы распределения электронов по квантовым ячейкам (орбиталям), дайте ответы на вопросы:

- 1) Какие электроны атома титана являются валентными?
- 2) К какому типу электронных структур относится титан?
- 3) Чему равен суммарный спин всех электронов в невозбужденном атоме титана?
- 4) Сколько всего  $s$ -электронов в атоме титана?
- 5) Сколько всего  $p$ -электронов в атоме титана?
- 6) Сколько всего  $d$ -электронов в атоме титана?
- 7) Сколько электронов, характеризующихся главным квантовым числом  $n = 3$ , содержит атом титана?
- 8) Сколько электронов, характеризующихся орбитальным сочетанием главного квантового числа  $n = 3$  и орбитального квантового числа  $l = 1$ , содержит атом титана?
- 9) Сколько квантовых ячеек (орбиталей) остаются вакантными на  $3d$ -подуровне атома титана?
- 10) Какова электронная конфигурация катиона  $\text{Ti}^{4+}$ ?

## Глава 4

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**Виды химической связи:** ковалентная (гомеополярная), образованная атомами с одинаковой электроотрицательностью (неполярная), полярная ковалентная связь (образована атомами с различной электроотрицательностью); ионная (гетерополярная или электровалентная) и металлическая. В твердых телах и жидкостях наблюдается межмолекулярное взаимодействие за счет водородной связи и ван-дер-ваальсовых сил, имеющих электростатическую природу.

К главным *отличительным чертам химической связи* можно отнести:

1) понижение общей энергии многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией атомов, из которых эта система образована;

2) существенное перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи;

3) основными параметрами химической связи являются энергия и длина связи (расстояние между центрами ядер атомов в молекуле или в кристалле).

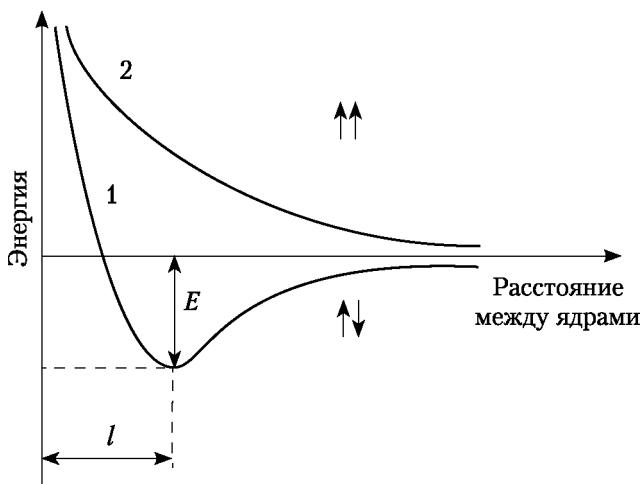
Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется энергией химической связи ( $E_{\text{св}}$ ). Она имеет единицу измерения кДж/моль. Энергию химической связи можно измерить величиной энергии, необходимой для ее разрушения. Длина химической связи зависит от размеров электронных оболочек атомов и степени их перекрывания. Обычно при уменьшении длины химической связи ее прочность увеличивается.

Теория химической связи далека от совершенства. Невозможность аналитического решения уравнения Шредингера для более сложной системы, чем  $\text{H}_2$ , привела к возникновению в 1930-е гг. большого количества различных теорий химической связи. Среди них теория валентных связей (ВС), теория кристаллического поля (КП) и теория молекулярных орбиталей (МО) оказались самыми жизнеспособными. Эти теории вполне адекватно описывают основные свойства соединений — молекулярную геометрию, электрические и магнитные свойства, электронные спектры и реакционную способность неорганических веществ.

**Ковалентная связь и метод валентных связей.** Основным положением метода валентных связей является принцип обобществления электронных пар. Суть его заключается в том, что химическая связь между атомами осуществляется обобществлением одной или нескольких пар электронов, при этом электронная плотность между ядрами атомов увеличивается,

а общая энергия молекулы как системы уменьшается. Такая связь получила название ковалентной. Она локализована между двумя атомами и поэтому является двухцентровой.

Метод ВС впервые был применен в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном для квантово-механического расчета молекулы водорода ( $H_2$ ). Они получили уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами этих атомов (рис. 4.1).



**Рис. 4.1. Зависимость энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между их ядрами**

При антипараллельных спинах сближение атомов до некоторого расстояния ( $l$ ) сопровождается уменьшением энергии системы (кривая 1), что служит доказательством образования устойчивой молекулы  $H_2$  (говоря условно, с «потенциальной ямой»).

При совпадающем направлении спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы (кривая 2). В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии. Такой процесс является энергетически невыгодным, и химическая связь между атомами не возникает.

Метод валентных связей базируется на следующих основных положениях:

1) ковалентная химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобществление двух электронов);

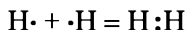
2) в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;

3) прочность химической связи усиливается с увеличением степени перекрывания взаимодействующих электронных облаков и поэтому кова-

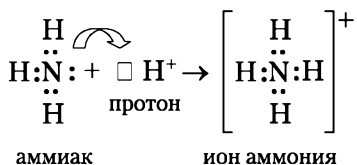
лентная связь образуется в том направлении, при котором это перекрывание максимально.

Различают обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи.

**1. Обменный механизм.** Каждый атом дает в общую электронную пару по одному неспаренному электрону с антипараллельными спинами:



**2. Донорно-акцепторный механизм.** Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет свободную орбиталь для этой пары электронов. Например:



В данном примере донором является атом азота в аммиаке ( $\text{NH}_3$ ), а акцептором ион  $\text{H}^+$ .

Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. В этом случае говорят о *кратных (двойных, тройных) ковалентных химических связях*.

Количественной мерой валентности атома в обменном механизме метода ВС считают число его неспаренных электронов. Поэтому валентности элементов второго периода Периодической системы объясняются следующим образом. Поскольку электроны внутреннего и заполненного первого энергетического уровня имеют  $1s^2$ -электронную конфигурацию у элементов с  $n = 1$ , то на рис. 4.2 представлены энергетические конфигурации второго электронного подуровня. По числу неспаренных электронов у рассматриваемых элементов можно сделать вывод о том, что литий (Li) одновалентен. Валентность бериллия (Be) равна нулю. Однако при возбуждении атома Be происходит распаривание его электронной пары, находящейся на подуровне  $2s$ , с переходом одного электрона на незаполненный более высокий энергетический подуровень  $2p$ . Таким образом, Be в возбужденном состоянии становится способным проявить валентность по числу неспаренных электронов, равную двум. Затраты энергии на распаривание электронной пары и перевод одного электрона на более высокий энергетический подуровень в данном случае достигают значения в 324 кДж/моль.

Согласно обменному механизму метода ВС каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности атома в обменном механизме метода ВС считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии. При возбуждении атома происходят разьединение пары (или пар) спаренных электронов и переход

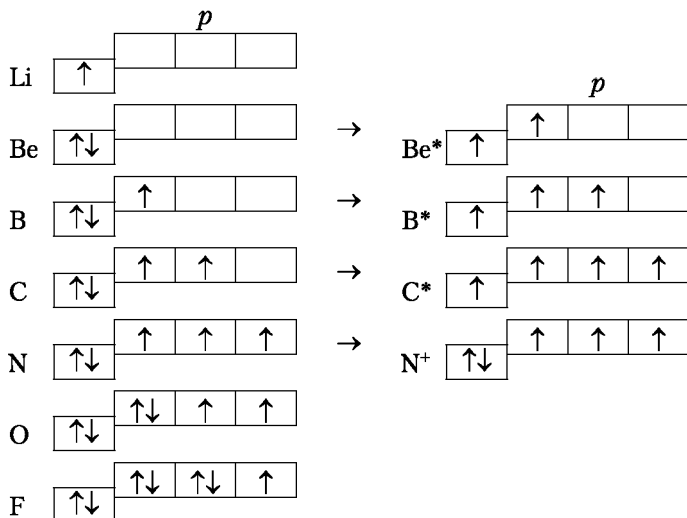


Рис. 4.2. Структуры второго внешнего подуровня элементов второго периода

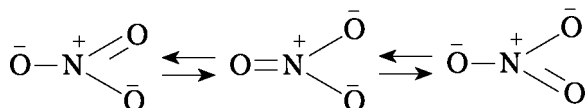
одного или нескольких электронов на свободную орбиталь того же уровня. Например, электронная конфигурация магния (Mg) в основном состоянии записывается как  $[\text{Ne}] 3s^2$ . В соответствии с обменным механизмом метода ВС его валентность равна нулю, так как нет неспаренных электронов. Однако у атома магния на третьем энергетическом уровне ( $n = 3$ ) имеются вакантные  $p$ -орбитали. При возбуждении атома происходит распаривание электронов и один из  $3s$ -электронов переходит на свободную  $3p$ -орбиталь. Валентность атома магния в возбужденном состоянии равна двум.

У атомов кислорода (O) и фтора (F), находящихся во втором периоде, электронные пары не могут разъединяться, так как у этих элементов на втором уровне нет свободных орбиталей. Напротив, электронные пары атомов серы (S) могут распариваться на вакантные орбитали  $3d$ -подуровня. Соответственно сера кроме валентности основного состояния (валентности 1 и 2), имеет еще валентности 4 и 6 в возбужденном состоянии в важнейших кислородных соединениях:  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , что отвечает образованию их гидратов:  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (сернистая кислота) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (серная кислота). Аналогичным образом по обменному механизму метода ВС определяются валентности и других элементов Периодической системы.

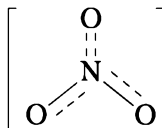
Изменяются валентности двух последующих элементов: бора (B) и углерода (C). Атом бора в нормальном состоянии одновалентен, а в возбужденном (минимальные энергетические затраты 531 кДж/моль) — трехвалентен. Атом углерода в нормальном состоянии двухвалентен, а в возбужденном (минимальные энергетические затраты 402 кДж/моль) — четырехвалентен. Атом азота (N) не может иметь пять неспаренных электронов, так как у него нет незаполненных орбиталей и некуда перемещаться электрону при распаривании электронной пары с подуровня  $2s$ .

Структурная формула азотной кислоты может быть схематично представлена следующим образом:  $\text{H}-\text{O}-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{O}^{-0.5} \\ \text{O}^{-0.5} \end{matrix}$ . В молекуле азотной кислоты связь между атомом азота и двумя атомами кислорода, не связанными с атомом водорода, в среднем полуторная. Таким образом, валентность атома азота в  $\text{HNO}_3$  равна четырем, а данная процедура определения валентности в методе ВС получила наименование **способ валентных схем**.

Валентные схемы для нитратного аниона ( $\text{NO}_3^-$ ) имеют следующий вид:



В результате изучения приходим к выводу, что все связи атома азота с атомами кислорода одинаковы, поэтому анион геометрически имеет форму правильного треугольника с валентным углом  $120^\circ$ , с кратностью связей  $4/3$  или  $1\frac{1}{3}$ .

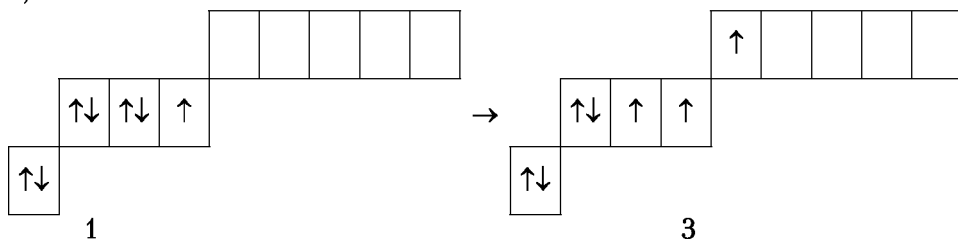


Атомы кислорода, фтора и следующего за ними элемента неона из-за отсутствия свободных орбиталей, на которые можно перевести распаренные электроны, имеют постоянные валентности, равные соответственно двум, одному или нулю.

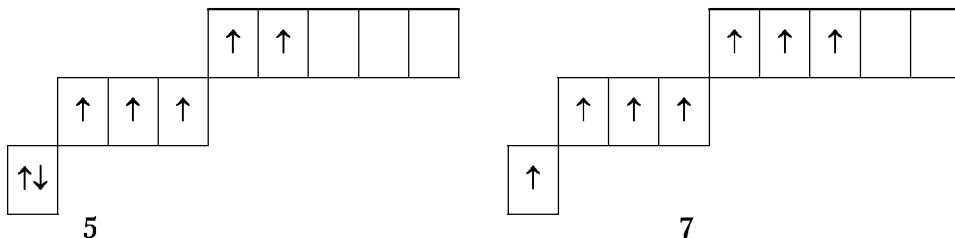
Принципиальное отличие атомов фосфора P, мышьяка As, сурьмы Sb и висмута Bi от атома азота, находящегося с ними в одной группе 15, заключается в том, что внешний электронный подуровень у этих элементов имеет вакантные *d*-орбитали, на которые могут быть переведены электроны при распаривании электронных пар (см. ниже). Это позволяет увеличивать число неспаренных электронов и соответственно валентность при возбуждении в данных элементах от трех до пяти электронов.

В отличие от атома кислорода, у которого валентность в основном, постоянна и равна двум, следующие элементы группы 16 (S, Se, Te, Po) могут иметь валентности 2, 4 и 6. Поэтому существуют, например, соединения  $\text{SF}_4$  и  $\text{SF}_6$ , но не существуют  $\text{OF}_4$  и  $\text{OF}_6$ .

Атомы хлора Cl, брома Br, иода I и астата At могут иметь валентности 1, 3, 5 и 7:





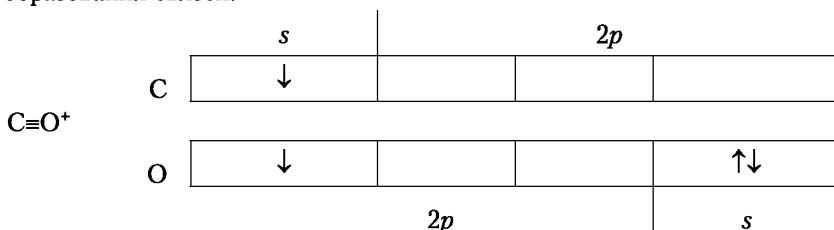


Атомы благородных газов, начиная с аргона, согласно методу ВС, могут иметь валентности 2, 4, 6 и 8. Получено сравнительно большое число соединений у ксенона и порядка 10 у криптона.

**Пример 4.1.** Объясните строение молекулы CO по методу валентных связей. Каковы кратность связи и валентности углерода и кислорода в этой молекуле? Каковы ее магнитные свойства?

*Решение.* Электронные конфигурации:  ${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ ,  ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$ .

Схема образования связей:



Между атомами кислорода и углерода образуются три ковалентные связи: две по обменному и одна по донорно-акцепторному механизму (донор кислорода, акцептор углерод). Кратность связи равна 3. Валентности углерода и кислорода равны трем (см. схему). В молекуле нет неспаренных электронов, поэтому она диамагнитная.

Суммарная валентность химического элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму. При использовании всех атомных орбиталей (АО) для образования химических связей атом химически «насыщается» и становится не способным к образованию новых химических связей. Этим объясняется *одно из основных свойств ковалентной связи — ее насыщаемость*.

Атомы всех элементов второго периода имеют во внешнем электронном слое четыре орбитали (одну  $s$ - и три  $p$ -орбитали), на которых могут разместиться не более восьми электронов. Это означает, что *максимальная ковалентность элементов второго периода равна четырем*.

У атомов элементов третьего и последующих периодов в образовании ковалентных связей могут участвовать не только  $s$ - и  $p$ -орбитали внешнего слоя, но также и  $d$ -орбитали предшествующего слоя. *Максимальная ковалентность элементов третьего периода равна шести*, так как в образовании химической связи могут участвовать одна  $s$ -, три  $p$ - и только две  $d$ -орбитали по стерическим или пространственным причинам. *У элементов четвертого периода максимальная ковалентность достигает девяти*, так как в образовании ковалентной связи могут участвовать одна  $s$ -, три  $p$ - и все пять  $d$ -орбиталей.



Другое важное свойство ковалентной связи – ее направленность в пространстве.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, названа  **$\sigma$ -связью** (греч. сигма). Она может возникать при перекрывании двух  $s$ - (рис. 4.3, а),  $s$ - и  $p$ - (рис. 4.3, б), двух  $p$ - (рис. 4.3, в), двух  $d$ - (рис. 4.3, г),  $d$ - и  $s$ -,  $d$ - и  $p$ -, а также  $f$ -орбиталей друг с другом и другими орбиталями.

**$\pi$ -Связь** (греч. пи) может образовываться при перекрывании двух  $p$ - (рис. 4.4, а),  $p$ - и  $d$ - (рис. 4.4, б), двух  $d$ - $d$  (рис. 4.4, в). Связь, образованная перекрыванием  $d$ -орбиталей всеми четырьмя лепестками, названа  **$\delta$ -связью** (греч. дельта).

Исходя из вышеизложенного,  $s$ -элементы могут образовывать только  $\sigma$ -связи,  $p$ -элементы –  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи,  $d$ -элементы –  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи,  $f$ -элементы –  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ - и еще более сложные виды химических связей.

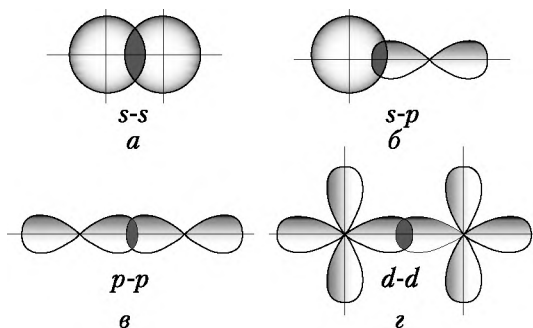


Рис. 4.3. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\sigma$ -связей

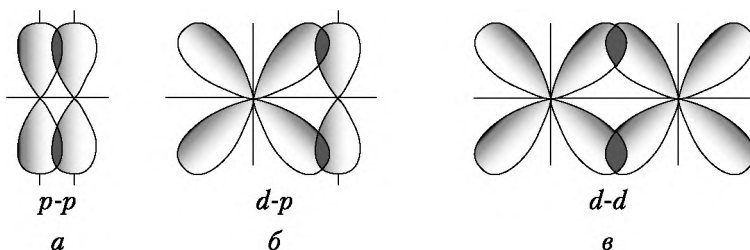


Рис. 4.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\pi$ -связей

**Кратные связи** (двойные и тройные) образуются при наложении  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей. Они изображаются соответственно двумя или тремя черточками. При наложении одной  $\pi$ -связи на  $\sigma$ -связь образуется двойная связь (например, между атомами углерода в молекуле этена (этилена)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  и кислорода. В молекуле кислорода  $\text{O}=\text{O}$  имеется одна  $\sigma$ - и одна  $\pi$ -связь), а при наложении двух  $\pi$ -связей на  $\sigma$ -связь возникает тройная связь (например, между атомами углерода в молекуле этина (ацетилена)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  и азота, в молекуле которого  $\text{N}\equiv\text{N}$  имеются одна  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи).

С увеличением кратности общая прочность связи возрастает. При этом длина  $\sigma$ -связи уменьшается, т.е. уменьшается межъядерное расстояние между взаимодействующими атомами. Так, например, длина одинарной ковалентной связи C—C равна 0,154 нм, двойной связи в этилене — 0,134 нм, а длина тройной связи между атомами углерода в ацетилене — 0,122 нм. *Направленность ковалентных связей* в пространстве придает многоатомным частицам (молекулам, ионам, радикалам и т.д.) определенную пространственную форму или конфигурацию.

### Гибридизация атомных орбиталей

В некоторых случаях химическая связь между атомами, образующими молекулу, оказывается прочнее, чем можно было ожидать на основании расчета возможного перекрывания их орбиталей, формы которых рассчитывают из уравнения Шредингера. Чтобы объяснить расхождение экспериментальных данных с теорией, предположили, что атомная орбиталь принимает форму, позволяющую ей более полно перекрываться с орбиталью соседнего атома. Изменить форму атомная орбиталь может, комбинируясь с другими атомными орбиталями иной симметрии этого же атома. В результате комбинации различных орбиталей ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и т.д.) возникают новые атомные орбитали промежуточной формы, которые называются *гибридными*. Перестройка различных атомных орбиталей в новые орбитали, усредненные по форме, называется *гибридизацией*. Естественно, что число атомных орбиталей, несмотря на их видоизменение, сохраняется.

***sp*-Гибридизация.** Одна  $s$ -орбиталь и одна  $p$ -орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $180^\circ$ , т.е. в которых осуществляется  $sp$ -гибридизация, имеют линейное строение (рис. 4.5).

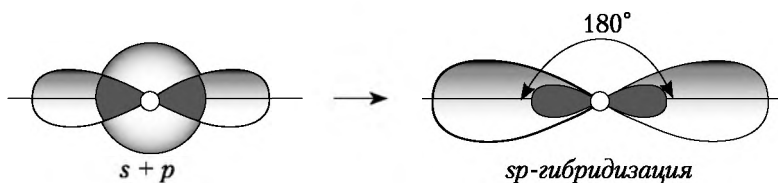


Рис. 4.5. Схема  $sp$ -гибридизации

Две  $sp$ -орбитали могут образовывать две  $\sigma$ -связи, например, в молекулах  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Еще две ковалентные  $\pi$ -связи могут образоваться, если на двух  $p$ -орбиталях, не участвующих в гибридизации, находятся электроны. Для элементов второго периода  $sp$ -гибридизация происходит по схеме:  $2s + 2p_x = 2(2sp)$ . Атом углерода в  $sp$ -гибридизованном состоянии присутствует:

1) в соединениях с тройной связью (например, в этине, или ацетилене  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  (рис. 4.6.);

2) в простом веществе — карбине (C), представляющем собой модификацию углерода с цепочечным строением молекул.

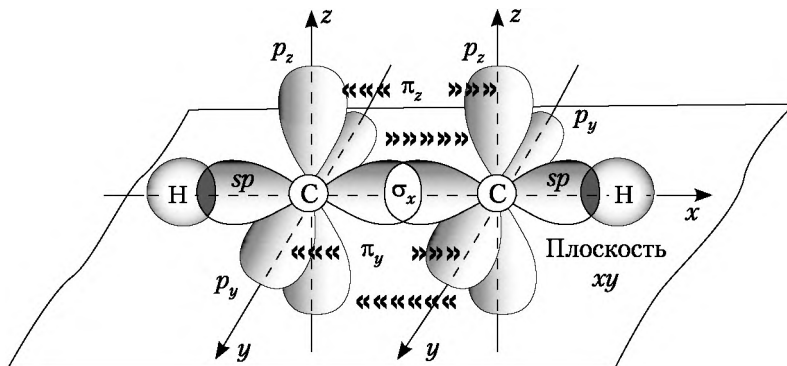


Рис. 4.6. Схема образования химических связей в молекуле этина или ацетилен

**$sp^2$ -Гибридизация.** Одна  $s$ -орбиталь и две  $p$ -орбитали превращаются в три одинаковые гибридные орбитали, угол между осями которых равен  $120^\circ$  (рис. 4.7), с уменьшением доли  $s$ -состояния.  $2s + 2p_x = 2(2sp)$ , с уменьшением длины связи и образованием в реакциях с алкенами *цис*-изомеров (в реакции присоединения с одной стороны от  $\pi$ -связи) или по разные стороны от  $\pi$ -связи с образованием конфигурации *транс*-изомеров (геометрическая изомерия).

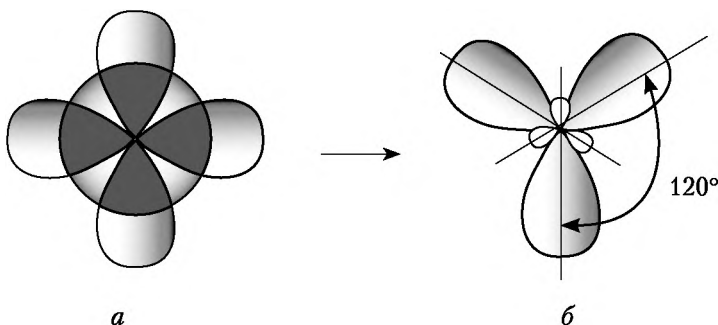


Рис. 4.7. Схема  $sp^2$ -гибридизации

*Цис*-изомеры обладают большей энергией образования, расходуемой при «закручивании» структуры относительно  $\pi$ -связи при переходе в *транс*-изомер.

**$sp^3$ -Гибридизация.** Одна  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $109^\circ 28'$ , что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов (рис. 4.8). Молекулы, в которых осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, имеют тетраэдрическое строение (например, метан  $\text{CH}_4$ , силан  $\text{SiH}_4$ ).

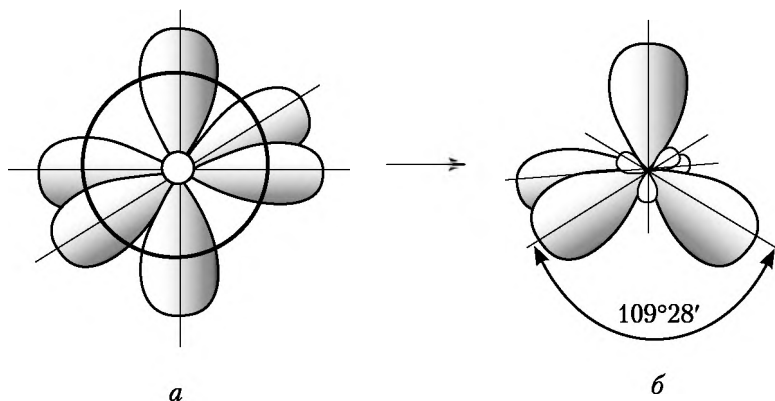


Рис. 4.8. Схема  $sp^3$ -гибридизации

Подобный тип гибридизации наблюдается у атома азота (в катионе аммония  $NH_4^+$ ), титана (в  $TiCl_4$ ), а также у всех атомов углерода в молекулах предельных углеводородов, например в этане  $C_2H_6$  (рис. 4.9).

Молекула воды имеет плоскую угловую структуру с тетраэдрическим углом между связями  $H-O-H$ , равным  $109^\circ 28'$ , а молекула аммиака — форму неправильной тригональной пирамиды с атомом азота в одной из вершин, угол между валентными связями  $H-N-H$  остается также тетраэдрическим ( $109^\circ 28'$ ).

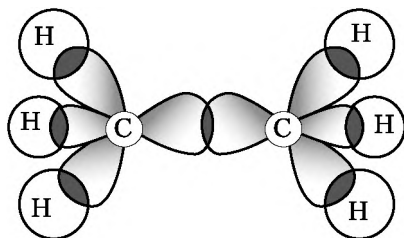


Рис. 4.9. Схема образования химических связей в молекуле этана

С участием  $d$ -орбиталей возникают следующие типы гибридизации:  $sd$ -,  $sd^2$ -,  $spd^2$ -,  $dsp^2$ - и др.

### Структуры молекул по Льюису

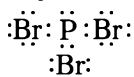
Одним из способов описания структуры молекул является методика по Льюису, частью которой является система предварительных вопросов об атомах, составляющих молекулу. Например, для изображения формулы молекулы  $PBr_3$  необходимо ответить на следующие вопросы.

1. В какой группе Периодической системы расположен фосфор? — В группе 15.
2. Сколько у атома фосфора валентных электронов? — пять при конфигурации атома фосфора в основном состоянии  $[Ne] 3s^2 3p^3$ .
3. В какой группе Периодической системы находится бром? — В группе 17.

4. Сколько у атома брома валентных электронов? — Семь при конфигурации атома брома в основном состоянии [Ne]  $3s^2 3p^5$ .

Валентные электроны подчеркнуты.

5. Структура Льюиса для молекулы  $PBr_3$



В структуре молекулы  $PBr_3$  соблюдается правило октета: все атомы окружены октетом (8) электронов. Тот же подход соблюдается для молекул других галогенидов — не только фосфора, но и бора, алюминия, железа и т.д., которые в реакциях, например, с галогеноводородами образуют анионы комплексной структуры  $[\text{ЭHal}_4]^-$ , связанные с  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$  и т.д., которые широко используют в качестве катализаторов в органической химии в процессах галогенирования, алкилирования, ацилирования ароматических углеводородов ряда бензола. Именно поэтому галогениды такой структуры получили названия кислот Льюиса.

### Свойства ковалентной химической связи

Особенностями ковалентной химической связи являются *насыщаемость*, *направленность* и *полярность*. Насыщаемость ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов, находящихся на внешних и незавершенных внутренних оболочках взаимодействующих атомов, которые могут участвовать в образовании этой связи.

Так как атомные орбитали ориентированы в пространстве, то при образовании молекул перекрывание электронных облаков составляющих ее атомов происходит по определенным направлениям, что и обуславливает направленность ковалентной связи.

**Неполярная и полярная ковалентная связь. Направленность и полярность.** Если молекула образована одинаковыми атомами, то электронная плотность связи расположена между ними симметрично и ковалентная связь неполярна ( $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$  и т.д.). Если молекула образована атомами с различной электроотрицательностью и сродством к электрону, то электронная плотность связи смещена в сторону атома, обладающего большей электроотрицательностью, и ковалентная связь становится полярной ( $\text{H}^+\delta \rightarrow \text{Cl}^-\delta$ ,  $\text{H}^+\delta \rightarrow \text{I}^-\delta$  и т.д.; символ  $\delta$  означает частичность эффективных зарядов, возникающих на атомах за счет такого смещения). Полярностью связей воды  $\text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$  объясняют многие свойства воды, в частности электролитическую диссоциацию растворенных в ней веществ, и в том числе гидролиз солей. Стрелкой показывается направление смещения химической связи к более электроотрицательному атому. Вследствие этого возникает *диполь*, представляющий собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина диполя) друг от друга. Количественной мерой полярности молекулы является *электрический момент диполя* ( $\mu$ ), который равен произведению абсолютной величины эффективного заряда ( $\delta$ ) на длину диполя ( $l$ ):

$$\mu = \delta l.$$

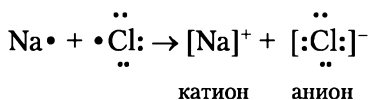
Электрические моменты диполя молекул измеряют в кулонах на метр (Кл · м) или в дебаях ( $1 D = 3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл · м). Молекула тем более полярна, чем выше значения  $\delta$  эффективных зарядов атомов и чем больше длина диполя, т.е. чем больше электрический момент диполя.

Молекулы сульфодиоксида ( $\text{SO}_2$ ), воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) имеют угловое строение. Полярные связи в молекулах воды располагаются под углом  $104,5^\circ$ , взаимно не компенсируя электрический момент диполя ( $1,85 D$ ). У сульфодиоксида  $\mu = 1,63 D$ ; у сероводорода  $\mu = 0,97 D$ .

### Ионная связь

Чисто ионного типа химической связи в молекулах твердых веществ не существует, даже в соли наиболее активного металла цезия (группа 1, щелочные металлы) CsF, связанного химической связью с наиболее активным галогеном фтором (присутствует доля ковалентной связи). В CsF ионная связь выражена только на 89%. Это явление объясняется взаимным влиянием электростатических полей взаимодействующих ионов (поляризацией ионов), приводящим к деформации их электронных оболочек. В действительности химические связи не бывают на все 100% ионными, т.е. не происходит полного перехода электронов от одного взаимодействующего атома к другому. Поэтому говорят о степени или доле ионности связи. Ее определяют опытным путем. Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, образуемой атомами с сильно различающимися электроотрицательностями ( $\Delta\text{ЭО} > 2,0$ ). Оба атома превращаются в реакции в ионы (греч. *ion* — идущий), что происходит в водных растворах. Ионы — это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов. Положительно заряженные ионы называются *катионами* ( $\text{K}^+$ ). При электролизе они перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные называют *анионами* ( $\text{A}^-$ ), перемещающимися при электролизе к аноду.

Элементы с ярко выраженными металлическими свойствами, стоящие в начале периодов Периодической системы, сравнительно легко отдают валентные электроны с образованием катионов, а элементы-неметаллы, стоящие в конце периодов Периодической системы, принимают электроны, образуя анионы. Например в хлориде натрия:



Химическая связь между ионами, осуществляемая за счет сил электростатического притяжения, называется **ионной связью**. В отличие от ковалентной для ионной связи, вследствие ее электростатической природы, *не характерны направленность в пространстве и насыщенность* из-за того, что ионы способны взаимодействовать с любым количеством других ионов, попавших в их электростатическое поле, в разных направлениях. Ионная химическая связь проявляется в твердых веществах с ионной кристаллической решеткой.



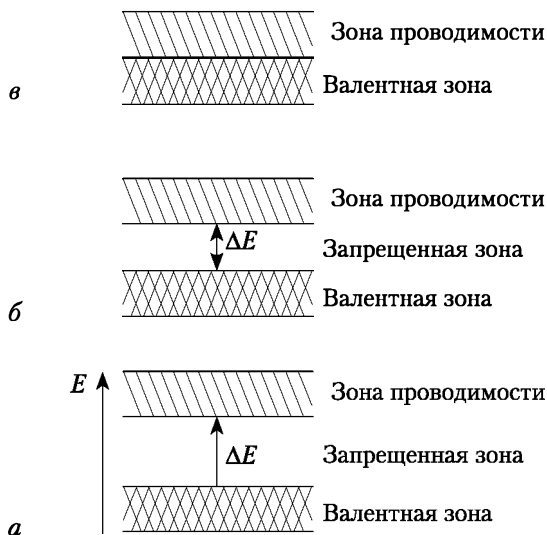
**Координационным числом (КЧ)** иона в кристаллической решетке называется число наиболее близких к нему ионов с противоположным зарядом (лигандов, от лат. *ligo* — прилегаю). **Атомную кристаллическую решетку (АКР)** имеют кристаллы неметаллов, построенные из атомов одного элемента или элементов с близкой электроотрицательностью. Типичным примером вещества с АКР является алмаз, построенный из атомов углерода. Каждый из них находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и связан прочными ковалентными неполярными связями с четырьмя «соседями». В кристаллах с **молекулярной кристаллической решеткой (МКР)** в узлах находятся молекулы, связь между атомами в которых носит преимущественно ковалентный характер. Между молекулами, т.е. узлами МКР, связь осуществляется за счет слабого межмолекулярного взаимодействия — сил Ван-дер-Ваальса, имеющих электростатическую природу. МКР имеют преимущественно органические вещества и конденсированные газы. Следствиями слабой связи между частицами в МКР являются низкие температуры плавления и кипения, хрупкость и низкая твердость.

### Металлическая связь

Металлы в твердом состоянии и некоторые сплавы обладают металлической кристаллической решеткой. В ее узлах находятся катионы и атомы металлов. Связь между ними осуществляется за счет делокализованных электронов, принадлежащих не отдельным атомам и ионам, а кристаллу как целому. Электроны подвижны и обеспечивают специфические свойства металлов — высокую электро- и теплопроводность, характерный металлический блеск, пластичность, восстановительную способность. Химическую связь в металлах выделяют в особый вид — **металлическую связь**. У большинства металлов на внешней электронной оболочке имеется значительное число вакантных (свободных) орбиталей и малое число электронов, достаточно слабо связанных со своими ядрами и способных легко отрываться от них. Общий подход к рассмотрению кристаллов различных веществ, в том числе металлических кристаллов, дает *зонная теория*, которая рассматривает твердое тело как совокупность огромного числа взаимодействующих частиц. **Зона** — группа молекулярных орбиталей, очень близких по энергии, образующих энергетические зоны и состоящих из огромного числа подуровней. Максимально возможное число электронов в зонах, возникающих за счет перекрывания атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и других орбиталей, соответственно равно  $2N$  ( $s$ -зона),  $6N$  ( $p$ -зона),  $10N$  ( $d$ -зона),  $14N$  ( $f$ -зона) и т.д. (где  $N$  — количество взаимодействующих атомов).

Зона, которую занимают электроны, осуществляющие связь, называется **валентной зоной** (рис. 4.10). Свободная зона, находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется **зоной проводимости**. В зависимости от структуры атомов и симметрии кристаллической решетки валентная зона и зона проводимости могут перекрывать или не перекрывать друг друга. В последнем случае между зонами имеется энергетический разрыв, именуемый **запрещенной зоной**. В соответствии с характером расположения и заполнения зон вещества являются диэлектриками (изоляторами), полупроводниками и проводниками (металлами). Электроны при очень

незначительных возбуждениях легко переходят с одной орбитали на другую, обеспечивая электрическую проводимость и теплопроводность металлов. При повышении температуры все большее число электронов переходит на вакантные орбитали в зоне проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей и соответственно к снижению электрической проводимости.



**Рис. 4.10. Зонная структура:**

*а* — диэлектриков; *б* — полупроводников; *в* — металлов

При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости. Кремний, германий и серое олово называют **полупроводниками** и связывают их электропроводность с «заселенностью» зоны проводимости. В зоне проводимости появляются подвижные электроны, а в валентной зоне — вакансии или положительно заряженные «дырки». Наличие подвижных электронов и «дырок» обеспечивает проводимость полупроводников. При внешнем электрическом поле появляется движение электронов в одном, а «дырок» — в противоположном направлении (рис. 4.11, *а*). Если к кремнию добавить примесь, например, индия (In), то в этом случае образуются три связи кремния с индием. Для полного октета (восемь электронов) в атоме кремния необходим еще один электрон, который может перейти из валентной зоны кремния при небольшом возбуждении.

В этом случае в валентной зоне появится положительно заряженная вакансия («дырка»). Появление «дырок» обеспечивает проводимость полупроводника. Примесь индия является **акцепторной**, а полупроводник называют **полупроводником *p*-типа** (рис. 4.11, *б*). Проводимость полупроводников может проявиться и в результате введения примесей в кристаллы с запрещенной зоной. Если в кремний ввести какой-либо элемент группы 15 по 18-групповой таблице или тот же элемент группы 5 в 8-груп-



повой таблице, например сурьму (Sb), у которой имеются пять валентных электронов, то четыре электрона образуют пары с четырьмя электронами кремния, а один остается свободным и при возбуждении переходит в зону проводимости (рис. 4.10, в), сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют **донорной**, а полупроводник — **полупроводником *n*-типа** (рис. 4.11). У алмаза ширина запрещенной зоны составляет 520 кДж/моль, поэтому он является изолятором. Для кремния и германия (полупроводники) ширина запрещенной зоны существенно меньше (106 и 64 кДж/моль соответственно). В случае серого олова только 8 кДж/моль разделяют валентную зону и зону проводимости.

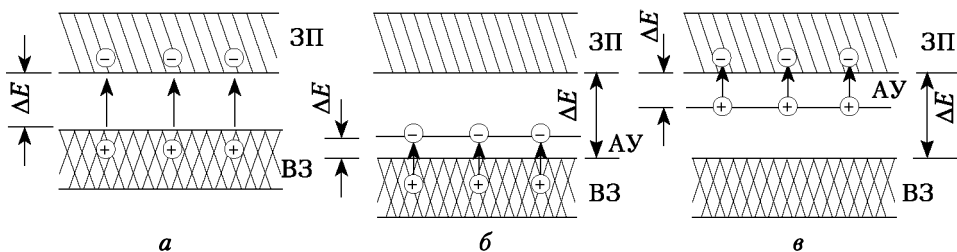


Рис. 4.11. Схема проводимости полупроводников:

*а* — собственная; *б* — примесная акцепторная (*p*-тип); *в* — примесная донорная (*n*-тип);

ЗП — зона проводимости; ВЗ — валентная зона; АУ — акцепторный уровень

В качестве полупроводников используют, например, составы:  $\text{CdSnAs}_2$ ,  $\text{SnTe}$  и т.д. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости.

**Метод молекулярных орбиталей (МО).** Согласно методу МО электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям характеризуются определенной энергией, формой и соответствующим набором молекулярных квантовых чисел. В отличие от АО молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т.е. являются двух- (если молекула состоит из двух атомов) или многоцентровыми, где каждый находится электрон в поле остальных электронов и ядер. Молекула рассматривается как единая система. По аналогии с АО, имеющими конфигурации *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, молекулярные орбитали обозначены греческими буквами:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ . В молекулах существуют уровни и подуровни, а электроны принадлежат молекуле в целом.

При использовании метода МО соблюдаются следующие правила:

- 1) число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО;
- 2) молекулы характеризуются молекулярными квантовыми числами;
- 3) энергия одних МО оказывается ниже энергии исходных АО (связывающие МО,  $\sigma_{\text{св}}$ ), а других — выше (разрыхляющие МО,  $\sigma_{\text{р}}^*$ );
- 4) электроны заполняют МО, как и АО, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдаются принцип наименьшей энергии, запрета Паули и правило Гунда.

При формировании связывающих МО электронная плотность в основном сосредоточена между ядрами, поэтому образование связывающих МО снижает энергию молекулы и упрочняет ее. Разрыхляющие МО имеют пониженную электронную плотность между ядрами, поэтому они не связывают атомы в молекулу.

В методе МО вместо кратности связи вводится понятие **порядок связи** ( $n$ ), который для двухатомных молекул равен половине разности числа электронов на связывающих ( $N_{\text{св}}$ ) и разрыхляющих ( $N_{\text{р}}$ ) МО.

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{р}}}{2}.$$

Если число  $N_{\text{св}} = N_{\text{р}}$ , то  $n = 0$  и молекула не образуется. С увеличением  $n$  в однотипных молекулах растет энергия связи.

В отличие от метода ВС в методе МО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном и соответственно порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом ( $n = 1/2; 1; 3/2; 2; 5/2; 3 \dots$ ).

Энергетическая диаграмма образования двухатомных молекул первого периода в рамках теории МО представлена на рис. 4.12.

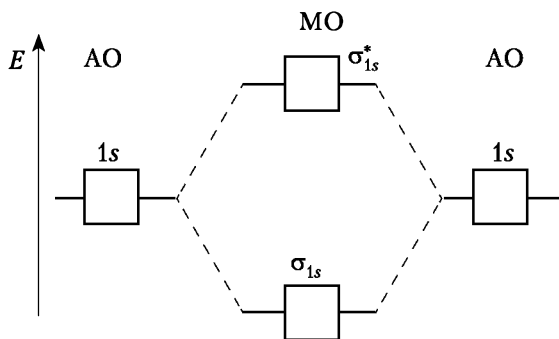
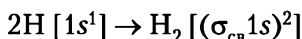


Рис. 4.12. Диаграмма энергетических уровней АО атомов и МО двухатомных молекул первого периода

Энергия связи возрастает при переходе от комбинаций АО первого уровня к комбинациям АО второго и других уровней с большими значениями главных квантовых чисел. Энергия МО, образуемых из  $s$ -АО ( $\sigma_s$ ), меньше энергии МО, образуемых из  $p$ - или  $d$ -АО.

Образование химической связи в методе МО записывают через электронные конфигурации атомов и молекул. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле водорода ( $\text{H}_2$ ) может быть записано следующим образом:



В данном случае электроны каждого атома водорода перейдут с атомных  $1s$ -орбиталей на связывающую МО, а разрыхляющая МО остается свободной. Порядок связи будет составлять  $n = (N_{\text{св}} - N_{\text{р}})/2 = (2 - 0)/2 = 1$ ,

т.е.  $> 0$ , что свидетельствует об образовании молекулы  $H_2$ . Волновые функции МО являются линейными комбинациями АО (ЛКАО) с одинаковыми и противоположными знаками. Суммирование волновых функций с одинаковыми знаками приводит к увеличению электронной плотности между ядрами. Такая МО называется связывающей и обозначается  $\sigma_{1s}$ . Она имеет меньшую энергию, чем исходные АО. При суммировании волновых функций с противоположными знаками электронная плотность между ядрами уменьшается и в определенной точке равна нулю. Такая МО имеет большую энергию, чем исходные АО, и называется разрыхляющей ( $\sigma_{1s}^*$ ). Формы  $\sigma_{1s}^*$ - и  $\sigma_{1s}$ -орбиталей приведены на рис. 4.13.

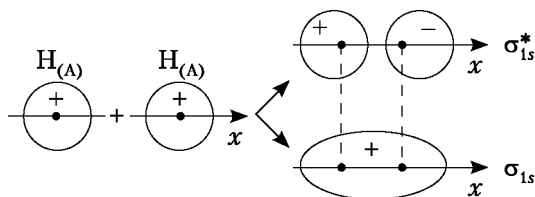
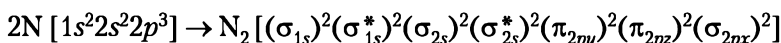


Рис. 4.13. Комбинации 1s-орбиталей

При суммировании волновых функций с противоположными знаками электронная плотность между ядрами уменьшается и в определенной точке равна нулю. Такая МО имеет большую энергию, чем исходные АО, и называется разрыхляющей ( $\sigma_{1s}^*$ ). Формы  $\sigma_{1s}^*$ - и  $\sigma_{1s}$ -орбиталей приведены на рис. 4.13.

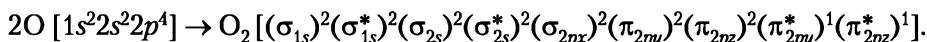
Не существует молекулы  $He_2$ , так как число электронов на связывающих и разрыхляющих МО должно быть одинаковым:  $2He [1s^2] \rightarrow He_2 [(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$ . Выигрыша энергии нет. Кратность связи равна нулю. Для атомов элементов второго периода валентными, кроме 2s-, являются  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали. Если в молекуле типа  $A_2$  за ось  $x$  выбрать линию, проходящую через ядра атомов, то комбинация  $2p_x$ -орбиталей приводит к образованию двух  $\sigma$ -орбиталей: связывающей  $\sigma_{2px}$  и разрыхляющей  $\sigma_{2px}^*$ . Комбинация  $2p_z$ -орбиталей (или  $2p_y$ -орбиталей) приводит к образованию связывающей и разрыхляющей орбиталей  $\pi$ -типа:  $\pi_{2pz}$  и  $\pi_{2pz}^*$  (или  $\pi_{2y}$  и  $\pi_{2py}^*$ ). В двухатомных гомоядерных молекулах начала периода (по  $N_2$  включительно) МО  $\pi_{2py}$  и  $\pi_{2pz}$  оказываются по энергии меньше, чем  $\sigma_{2px}$ .

Рассмотрим образование молекулы  $N_2$ . Шесть  $2p$ -электронов двух атомов азота переходят на три связывающие орбитали. Электронная конфигурация молекулы азота имеет вид



В молекуле азота отсутствуют неспаренные электроны. Кратность связи  $КС = (10 - 4)/2 = 3$ .

В молекуле  $O_2$  последние два электрона заполняют разрыхляющие орбитали, причем располагаются по правилу Гунда по одному на двух орбиталях:



При сложении волновых функций АО получается МО, обладающая увеличенной электронной плотностью между атомами, что вызывает их притяжение. Такая МО с электронной плотностью между атомами, равной нулю, вызывает их отталкивание и называется разрыхляющей. Связывающие электронные орбитали обладают меньшей энергией, чем разрыхляющие. Поэтому электроны, в первую очередь, занимают в пределах одного подуровня вакантную связывающую МО. При этом энергия электронов при переходе с АО на связывающую МО понижается, а на разрыхляющую МО — повышается. По абсолютному значению повышение энергии электронов ( $\Delta E$ ) на разрыхляющих орбиталях несколько больше понижения энергии на связывающих орбиталях:  $\Delta E_p > \Delta E_{cb}$ . Поэтому электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, более энергично ослабляет связь, чем электрон, находящийся на связывающей орбитали, усиливает ее.

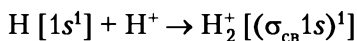
Графически МО принято изображать в виде ячеек (как атомные орбитали) или черточек, расстояние между которыми по вертикали характеризует относительные энергетические уровни электронов. Энергетическая диаграмма образования двухатомных молекул второго периода в рамках теории МО представлена на рис. 4.14.

Диаграмму можно использовать в практических целях для составления электронных конфигураций молекул конкретных соединений элементов первого и второго периодов.

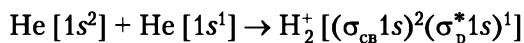
В данном случае электроны каждого атома водорода перейдут с атомных  $1s$ -орбиталей на связывающую МО, а разрыхляющая МО остается свободной. Порядок связи будет составлять  $n = (N_{cb} - N_p)/2 = (2 - 0)/2 = 1$ , т.е.  $> 0$ , что свидетельствует об образовании молекулы  $H_2$ .

В отличие от метода ВС, с помощью метода МО легко можно объяснить, почему существуют частицы  $H_2^+$ ,  $H_2^-$ ,  $He_2^+$ , но не образуются частицы  $H_2^{2-}$ , и почему благородные газы (группа 18) не образуют двухатомных молекул.

При образовании молекулярного иона  $H_2^+$  единственный электрон переходит с атомной орбитали  $1s$  на связывающую МО, что может быть выражено следующей электронной конфигурацией:



При этом порядок связи будет составлять  $n = (N_{cb} - N_p)/2 = (1 - 0)/2 = 0,5$ , т.е.  $> 0$ , что свидетельствует об образовании молекулярного иона  $H_2^+$ . При образовании молекулярного иона  $He_2^+$ , имеющего всего три электрона, на связывающей МО, согласно принципу Паули, могут разместиться только два электрона, поэтому третий электрон занимает разрыхляющую МО. При этом порядок связи будет составлять  $n = (N_{cb} - N_p)/2 = (2 - 1)/2 = 0,5$ , т.е.  $> 0$ , что свидетельствует об образовании молекулярного иона  $He_2^+$ . Электронная схема этого процесса выглядит следующим образом:



В системе из двух атомов гелия имеются четыре электрона, два из которых находятся на связывающей МО, а два — на разрыхляющей. Поэтому порядок связи будет составлять  $n = (N_{cb} - N_p)/2 = (2 - 2)/2 = 0$ , что свидетельствует

о невозможности образования молекулы  $\text{He}_2$ . При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов и молекул энергии взаимно компенсирующих друг друга связывающих и разрыхляющих МО, не участвующих в образовании химической связи и называемых внутренними несвязывающими МО, в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условное обозначение, например К. Соответственно сокращенная электронная конфигурация молекулы  $\text{Li}_2$  имеет формулу  $\text{Li}_2 [\text{K}_1(\sigma_{2s})^2]$ , молекулы  $\text{N}_2$  — формулу  $\text{N}_2 [\text{K}_1 \text{K}_2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2]$  и т.п.

### Химическая связь в веществах с кристаллическим строением

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от того, какие силы взаимодействия преобладают между ними, различают молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки. В узлах *молекулярных кристаллических решеток* находятся молекулы, связанные между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми (межмолекулярными) силами. Веществ с молекулярной кристаллической решеткой очень много. К ним принадлежат неметаллы (за исключением углерода и кремния), все органические соединения и конденсированные газы. Вследствие слабой связи между молекулами вещества с этим типом кристаллической решетки характеризуются низкими температурами плавления, большим коэффициентом теплового расширения, высокой сжимаемостью и малой твердостью.

В узлах *атомных кристаллических решеток* находятся атомы, связанные между собой прочными ковалентными неполярными (или малополярными) связями. Веществ, обладающих этим типом кристаллической решетки, сравнительно немного. К ним принадлежат алмаз, кремний и некоторые неорганические соединения — такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  и др. Эти вещества характеризуются высокой твердостью, тугоплавкостью и нерастворимостью в различных растворителях.

В кристаллах с атомными кристаллическими решетками наряду с ковалентной связью могут существовать ван-дер-ваальсовы силы, например, у одной из аллотропических модификаций углерода — графита. Из-за слабых ван-дер-ваальсовых сил между слоями (энергия связи 17 кДж/моль) графит очень мягок, легко расслаивается, что позволяет использовать его как смазку и как наполнитель стержней карандашей.

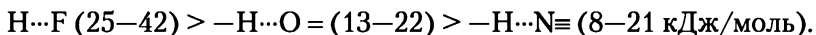
В узлах *ионных кристаллических решеток* находятся, чередуясь, катионы и анионы, связанные между собой ионными связями. К соединениям с этим типом кристаллической решетки относятся большинство солей и некоторые оксиды. Ионная связь в кристаллах в чистом виде практически не существует, так как в кристаллах с ионной решеткой действует и ковалентная связь. Вещества с ионным типом кристаллической решетки отличаются ионной проводимостью, высокой температурой плавления, низкой летучестью и хрупкостью.

### Водородная связь

К особому виду относят взаимодействие между молекулами, содержащими атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (F, O, N). Энергия связи в этом случае оказывается значительно больше,

чем при обычном межмолекулярном взаимодействии, но меньше, чем в ковалентной связи. Такое взаимодействие классифицируют как особый вид связи, называемой **водородной связью**. Ее обозначают тремя точками, например,  $\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$ . Образование водородных связей оказывает сильное влияние на свойства соединений. Например, наличие их в воде и фториде водорода приводит к аномально высоким температурам кипения этих жидкостей по сравнению с их аналогами  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  или  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ .

**Водородная связь** возникает между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и атомом, обладающим высокой электроотрицательностью, и свободной парой электронов (например, F, O, N) другой или той же молекулы. Она менее прочная, чем обычная валентная связь. Способность атома водорода связывать два атома связью, промежуточной между химической и межмолекулярной, была открыта М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер. Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности и с уменьшением размера отрицательно поляризованного атома. Она характерна для соединений фтора, кислорода и менее для атомов азота, хлора и серы. Энергия водородной связи (кДж/моль) возрастает в ряду:



Уксусная кислота  $\text{CH}_3-\text{COOH}$  димерна, характеризуется внутримолекулярной водородной связью и имеет температуру кипения  $122^\circ\text{C}$ . Аномальные свойства фтороводорода  $\text{HF}$  в водном растворе объясняются его повышенной склонностью к полимеризации. Фтороводородная кислота — слабая кислота. Хлороводородная кислота относится к сильным кислотам. Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и ван-дер-ваальсовых сил.

### Межмолекулярное взаимодействие

Различают три типа межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное.

**Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие** — это взаимодействие между полярными молекулами. При сближении полярные молекулы ориентируются относительно друг друга противоположно заряженными концами диполей с возникновением связи. Чем более полярны молекулы, тем прочнее связь. Энергия этого взаимодействия пропорциональна электрическому моменту диполя в четвертой степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами диполей в шестой степени и абсолютной температуре в первой степени.

**Индукционное взаимодействие** — это взаимодействие между полярными и неполярными молекулами. При этом полярные молекулы деформируют электронное облако неполярных молекул, вызывая возникновение у них временного (наведенного) электрического момента диполя. Энергия индукционного взаимодействия пропорциональна электрическому



моменту диполя во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. Энергия этого взаимодействия значительно меньше энергии ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия.

**Дисперсионное взаимодействие** — это взаимодействие между неполярными молекулами. Вследствие движения электронов у некоторых молекул может происходить небольшая мгновенная деформация электронного облака, создающая асимметрию в распределении зарядов. Возникает небольшой, существующий очень короткое время диполь. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственно возможным типом межмолекулярного взаимодействия.

Все три типа межмолекулярного взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми силами. Энергия всех видов ван-дер-ваальсового взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. При сильном сближении молекул проявляются силы отталкивания, которые обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в 12-й степени. Поэтому зависимость результирующей энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия  $E_B$  от расстояния между молекулами  $l_B$  выражается уравнением

$$E_B = -\frac{a}{l_B^6} + \frac{b}{l_B^{12}},$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные величины.

С увеличением размера молекул растут их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в ван-дер-ваальсовы силы лишь в случае взаимодействия молекул с большим электрическим моментом диполя. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастает температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения. Суммарная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул на 1–2 порядка ниже энергии химических связей.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Каковы виды и основные характеристики химических связей?
2. Каковы основные положения теории молекулярных орбиталей? Что такое молекулярные энергетические уровни?
3. Почему при образовании химической связи в молекуле HF связь образуется между 1s-орбиталью водорода и 2p-орбиталью фтора?
4. Объясните строение многоатомных ионов на примерах:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

### Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Чему равна валентность атома азота, обусловленная неспаренными электронами (спинвалентность)?  
1) 5; 2) 1; 3) 3; 4) 2; 5) 4.

2. Чему равна валентность фосфора, обусловленная неспаренными электронами (спин-валентность) в нормальном и возбужденном состояниях?  
1) 1 и 3; 2) 3 и 4; 3) 4 и 5; 4) 3 и 5; 5) 1 и 4.
3. Чему равна максимальная валентность (ковалентность) атома бора?  
1) 3; 2) 4; 3) 2; 4) 1; 5) 5.
4. Какая из нижеприведенных связей: F—F, Cl—I, O—H, N—C, F—H более полярна?  
1) F—F; 2) Cl—I; 3) O—H; 4) N—C; 5) F—H.
5. Какие из следующих пар элементов образуют ионные соединения: а) O и Na; б) S и P; в) F и Rb; г) O и C; д) Cl и Ba?  
1) а, б, в; 2) а, в, д; 3) б, в, г; 4) в, г, д; 5) а, г, д.
6. Какой тип гибридизации орбиталей атома бора осуществляется в комплексном ионе  $[\text{BF}_4]^-$ ? Какова пространственная конфигурация этого иона?  
1)  $sp^3$ , тетраэдр; 2)  $sp^2$ , плоский треугольник; 3)  $sp$ , линейная; 4)  $sp^2$ , тетраэдр; 5)  $sp^3$ , октаэдр.
7. Существование каких из приведенных ниже молекул согласно методу валентных связей (ВС) невозможно: а)  $\text{NF}_5$ ; б)  $\text{NF}_3$ ; в)  $\text{PF}_5$ ; г)  $\text{PF}_3$ ; д)  $\text{OF}_4$ ?  
1) а, б, в; 2) б, в, г; 3) а, д; 4) в, г, д; 5) г, д.
8. Сколько электронов находятся на связывающих и разрыхляющих орбиталях в молекуле кислорода?  
1) 8 и 4; 2) 10 и 8; 3) 8 и 12; 4) 10 и 6; 5) 8 и 8.
9. Чему равен порядок (кратность) связи в двухатомном молекулярном ионе  $\text{F}_2^+$ ?  
1) 2; 2) 3; 3) 1/2; 4) 1; 5) 3/2.
10. Какие из следующих кристаллов: а) алмаза; б) хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ); в) диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ); г) воды; д) цинка имеют молекулярные кристаллические решетки?  
1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) в, г, д; 5) г, д.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (3).

Электронная конфигурация атома азота  $1s^2 2s^2 2p^3$ , следовательно, на внешнем  $p$ -подуровне, имеющем три орбитали, находятся три электрона. Согласно правилу Гунда (принцип наибольшего суммарного спина) эти электроны располагаются по одному на каждой из трех  $p$ -орбиталей. В графическом виде электронная конфигурация внешнего электронного уровня атома азота выглядит следующим образом:

2s	2p		
↑↓	↑	↑	↑

Отсюда в атоме азота имеются три неспаренных электрона, способных образовывать по обменному механизму три ковалентные связи. Поэтому валентность азота, обусловленная неспаренными электронами, равна трем.



## 2. Правильный ответ (4).

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя невозбужденного атома фосфора  $...3s^23p^3$  в графическом виде выглядит следующим образом:

3s	3p			3d			
↑↓	↑	↑	↑				

На  $3p$ -подуровне, имеющем три орбитали, находятся три электрона, располагающиеся, согласно правилу Гунда (принцип наибольшего суммарного спина), по одному на каждой  $3p$ -орбитали. Отсюда в невозбужденном атоме фосфора имеются три неспаренных электрона, способных образовывать по обменному механизму три ковалентные связи. Поэтому валентность фосфора в невозбужденном состоянии, обусловленная неспаренными электронами, равна трем.

При возбуждении атома фосфора происходит распаривание его  $3s$ -электронов, один из которых переходит на свободный  $3d$ -подуровень. В графическом виде строение внешнего слоя возбужденного атома фосфора выглядит следующим образом:

3s	3p			3d			
↑	↑	↑	↑	↑			

Отсюда в возбужденном атоме фосфора имеются пять неспаренных электронов, способных образовывать по обменному механизму пять ковалентных связей. Поэтому валентность фосфора в возбужденном состоянии, обусловленная неспаренными электронами, равна пяти.

## 3. Правильный ответ (2).

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома бора  $...2s^22p^1$  в графическом виде выглядит следующим образом:

2s	2p		
↑↓	↑		

При возбуждении атома бора происходит распаривание  $s$ -электронов, и его электронная конфигурация становится следующей:

2s	2p		
↑	↑	↓	

Отсюда в возбужденном атоме бора имеются три неспаренных электрона, способных образовывать по обменному механизму три ковалентные связи. Кроме того, имеется одна свободная  $p$ -орбиталь, за счет которой возбужденный атом бора может образовывать еще одну связь по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, наибольшая возможная валентность (ковалентность) атома бора равна четырем ( $3 + 1 = 4$ ).

## 4. Правильный ответ (5).

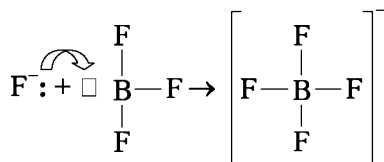
Полярность ковалентной связи определяется разностью электроотрицательностей ( $\Delta\text{ЭО}$ ) взаимодействующих атомов, т.е. их способностью притягивать к себе обобществленную электронную пару. Чем больше  $\Delta\text{ЭО}$ , тем больше полярность связи. В данном случае величины  $\Delta\text{ЭО}$  у вышеперечисленных пар взаимодействующих атомов следующие:  $\Delta\text{ЭО}_{\text{F-F}} = 4,0 - 4,0 = 0$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{Cl-I}} = 3,0 - 2,5 = 0,5$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{O-H}} = 3,5 - 2,1 = 1,4$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{N-C}} = 3,0 - 2,5 = 0,5$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{F-H}} = 4,0 - 2,1 = 1,9$ . Наиболее полярной является связь  $\text{F-H}$ , так как у этих элементов наблюдается наибольшая  $\Delta\text{ЭО} = 1,9$ .

### 5. Правильный ответ (2).

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, образуемой атомами с сильно различающимися электроотрицательностями ( $\Delta\text{ЭО} > 2,0$ ). При этом обобществленная электронная пара практически полностью смещается к одному из атомов. В данном случае величины  $\Delta\text{ЭО}$  у вышеперечисленных пар взаимодействующих атомов следующие:  $\Delta\text{ЭО}_{\text{O}-\text{Na}} = 3,5 - 0,9 = 2,6$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{S}-\text{P}} = 2,5 - 2,1 = 0,4$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{F}-\text{Rb}} = 4,0 - 0,8 = 3,2$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{O}-\text{C}} = 3,5 - 2,5 = 1,0$ ;  $\Delta\text{ЭО}_{\text{Cl}-\text{Ba}} = 3,0 - 0,9 = 2,1$ . Таким образом, ионные соединения образуют пары элементов: О и Na, F и Rb, Cl и Ba.

### 6. Правильный ответ (1).

Образование комплексного иона  $[\text{BF}_4]^-$  происходит при взаимодействии по донорно-акцепторному механизму молекулы  $\text{BF}_3$ , в которой бор находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и имеет одну свободную  $p$ -орбиталь, и иона  $\text{F}^-$  с законченной восьмизлектронной структурой внешнего электронного уровня. В данном случае донорно-акцепторную связь можно рассматривать как координационную в связи с тем, что ее образование связано с предварительным переносом одного электрона от донора (ион  $\text{F}^-$ ) к акцептору (свободная  $p$ -орбиталь молекулы  $\text{BF}_3$ ) с последующим спариванием неподеленных электронов и образованием четвертой гибридной связи:



Таким образом, в ионе  $[\text{BF}_4]^-$  наблюдается  $sp^3$ -гибридизация атома бора. Пространственная конфигурация таких молекул — тетраэдр, в центре которого находится атом бора, а в вершинах — атомы фтора.

### 7. Правильный ответ (3).

Согласно методу валентных связей (ВС) связь между атомами осуществляется с помощью неподеленных электронных пар, образование которых осуществляется по обменному или донорно-акцепторному механизму. Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома азота  $...2s^2 2p^3$  в графическом виде выглядит следующим образом:

2s	2p		
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

В атоме азота имеются три неспаренных электрона, способных образовывать по обменному механизму три ковалентные связи. Поэтому, с точки зрения метода ВС, молекула  $\text{NF}_5$ , где атом азота имеет валентность, равную пяти, невозможна. Правильной является формула  $\text{NF}_3$ .

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя невозбужденного атома фосфора  $...3s^2 3p^3$  в графическом виде выглядит следующим образом:

3s	3p			3d			
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$				

Отсюда в невозбужденном атоме фосфора имеются три неспаренных электрона, способных образовывать по обменному механизму три ковалентные связи. Поэтому молекула  $\text{PF}_3$  существует.

При возбуждении атома фосфора происходит распаривание его  $3s$ -электронов, один из которых переходит на свободный  $3d$ -подуровень. В графическом виде

строение внешнего слоя возбужденного атома фосфора выглядит следующим образом:

3s		3p			3d			
↑	↑	↑	↑	↑				

Отсюда в возбужденном атоме фосфора имеются пять неспаренных электронов, способных образовывать по обменному механизму пять ковалентных связей. Поэтому молекула  $\text{PF}_5$  также существует.

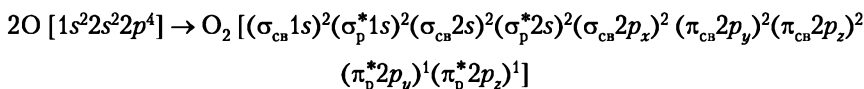
Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома кислорода  $\dots 2s^2 2p^4$  в графическом виде выглядит следующим образом:

2s		2p	
↑↓	↑↓	↑	↑

В атоме кислорода имеются два неспаренных электрона, способных образовывать по обменному механизму две ковалентные связи. Поэтому, с точки зрения метода ВС, молекула  $\text{OF}_4$ , где атом кислорода имеет валентность, равную четырем, невозможна.

### 8. Правильный ответ (4).

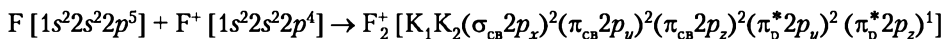
Согласно методу молекулярных орбиталей образование химической связи в двухатомной молекуле кислорода может быть представлено через электронные конфигурации атомов и молекулы кислорода:



Таким образом, в молекуле кислорода на связывающих орбиталях находятся 10, а на разрыхляющих — шесть электронов.

### 9. Правильный ответ (5).

Для определения порядка (кратности) связи сначала напомним электронную конфигурацию иона  $\text{F}_2^+$ :



Таким образом, избыток связывающих электронов в ионе  $\text{F}_2^+$  равен  $6 - 3 = 3$ . Отсюда кратность связи в ионе  $\text{F}_2^+$ , составляющая половину разности электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях  $[(N_{\text{св}} - N_{\text{р}}) / 2]$ , равна  $3/2$ .

### 10. Правильный ответ (3).

Алмаз имеет кристаллическую решетку, в узлах которой находятся атомы углерода, связанные прочными ковалентными связями. В узлах кристаллической решетки хлорида натрия находятся, чередуясь, ионы натрия и хлора, между которыми происходит электростатическое взаимодействие. Цинк — металл и поэтому в узлах его кристаллической решетки находятся ионы цинка, а связь осуществляется обобществленными электронами, свободно перемещающимися во всем объеме металла (металлическая связь). Молекулярные кристаллические решетки имеют диоксид углерода и вода. В узлах кристаллических решеток этих веществ находятся их молекулы. Кристаллы воды (лед) имеют более высокую прочность и температуру плавления, чем кристаллы диоксида углерода, из-за полярности молекул воды и наличия между ними водородных связей.

## Примеры решения задач

1. Чему равна валентность атомов кислорода и серы, обусловленная неспаренными электронами (спин-валентность) в нормальном и возбужденном состояниях?

**Решение.** Электронная конфигурация атома кислорода  $1s^2 2s^2 2p^4$ , следовательно, на внешнем  $p$ -подуровне, имеющем три орбитали, находятся четыре электрона. Согласно правилу Гунда (принцип наибольшего суммарного спина) одна  $p$ -орбиталь заполняется парой электронов с антипараллельными спинами, а два других электрона располагаются по одному на каждой из оставшихся  $p$ -орбиталей. В графическом виде электронная конфигурация внешнего электронного уровня атома кислорода выглядит следующим образом:

2s	2p		
↑↓	↑↓	↑	↑

Таким образом, в атоме кислорода имеются два неспаренных электрона, способных образовывать две ковалентные связи по обменному механизму. Поэтому валентность атома кислорода, обусловленная неспаренными электронами, равна двум.

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя невозбужденного атома серы  $...3s^2 3p^4$  в графическом виде выглядит следующим образом:

3s	3p			3d			
↑↓	↑↓	↑	↑				

Электронная конфигурация  $3p$ -подуровня в атоме серы аналогична электронной конфигурации  $2p$ -подуровня атома кислорода. Отсюда в невозбужденном атоме серы имеются два неспаренных электрона, способных образовывать две ковалентные связи по обменному механизму. Поэтому валентность атома серы в невозбужденном состоянии, обусловленная неспаренными электронами, так же как у атома кислорода, равна двум.

Однако в отличие от атома кислорода у атома серы имеется незаполненный  $3d$ -подуровень. При возбуждении атома серы происходит согласно методу валентных связей, распаривание его  $3p$ -, а затем и  $3s$ -электронов, которые переходят на свободный  $3d$ -подуровень.

В графическом виде строение внешнего слоя возбужденного атома серы выглядит следующим образом:

3s	3p			3d			
↑↓	↑	↑	↑	↑			

3s	3p			3d			
↓	↑	↑	↑	↑	↑		

Таким образом, в возбужденном атоме серы имеются либо четыре, либо шесть неспаренных электронов, способных образовывать по обменному механизму четыре или шесть ковалентных связей. Поэтому валентность атома серы в возбужденном состоянии, обусловленная неспаренными электронами, равна четырем или шести.

**2.** Какая из нижеприведенных связей:  $H-H$ ,  $C-O$ ,  $N-H$ ,  $N-O$ ,  $F-H$  более полярна?

**Решение.** Полярность ковалентной связи определяется разностью электроотрицательностей ( $\Delta\epsilon_0$ ) взаимодействующих атомов, т.е. их способностью притягивать к себе обобществленную электронную пару. Чем больше  $\Delta\epsilon_0$ , тем больше полярность связи. В данном случае величины  $\Delta\epsilon_0$  у вышеперечисленных пар взаимодействующих атомов следующие:  $\Delta\epsilon_{H-H} = 2,1 - 2,1 = 0$ ;  $\Delta\epsilon_{C-O} = 3,5 - 2,5 = 1,0$ ;  $\Delta\epsilon_{N-H} = 3,0 - 2,1 = 0,9$ ;  $\Delta\epsilon_{N-O} = 3,5 - 3,0 = 0,5$ ;  $\Delta\epsilon_{F-H} = 4,0 - 2,1 = 1,9$ . Наиболее по-

лярной является связь F—H, так как у этих элементов наблюдается наибольшая  $\Delta\epsilon_0 = 1,9$ .

**3.** Какой тип гибридизации атомных орбиталей наблюдается в молекулах хлоридов магния ( $\text{MgCl}_2$ ), таллия ( $\text{TlCl}_3$ ) и германия ( $\text{GeCl}_4$ )? Какова пространственная конфигурация этих молекул?

*Решение.* Магний, таллий и германий имеют соответственно следующие электронные конфигурации внешнего уровня:  $\dots 3s^2$ ,  $\dots 6s^2 6p^1$  и  $\dots 4s^2 4p^2$ .

При возбуждении атома магния один  $3s$ -электрон переходит в  $3p$ -состояние, таким образом, получается конфигурация его внешнего электронного уровня  $\dots 3s^1 3p^1$ , имеющая два неспаренных  $s$ - и  $p$ -электрона. При образовании химической связи с одновалентным атомом хлора эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные  $sp$ -орбитали, направленные под углом  $180^\circ$  друг к другу. Поэтому молекула  $\text{MgCl}_2$  является линейной и в ней наблюдается  $sp$ -гибридизация атомных орбиталей.

При возбуждении атома таллия один  $6s$ -электрон переходит на  $6p$ -орбиталь и получается конфигурация внешнего электронного уровня  $\dots 6s^1 6p^2$ , имеющая три неспаренных электрона, один на подуровне  $6s$  и два на подуровне  $6p$ . Из трех орбиталей образуются три гибридные  $sp^2$ -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Поэтому молекула  $\text{TlCl}_3$  имеет плоское строение и в ней наблюдается  $sp^2$ -гибридизация орбиталей.

При возбуждении атома германия один его  $4s$ -электрон переходит на  $4p$ -орбиталь и получается конфигурация внешнего электронного уровня  $\dots 4s^1 4p^3$ , имеющая четыре неспаренных электрона, один на подуровне  $4s$  и три на подуровне  $4p$ . Из четырех орбиталей образуются четыре одинаковые гибридные  $sp^3$ -орбитали. При этом типе гибридизации образуются пространственные тетраэдрические структуры с валентными углами  $109^\circ 28'$ . Поэтому молекула  $\text{GeCl}_4$  имеет тетраэдрическое строение и в ней наблюдается  $sp^3$ -гибридизация орбиталей.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Объясните по методу валентных связей строение молекулы  $\text{AlCl}_3$ . Сколько в молекуле ковалентных связей? Каков угол между направлениями связей? Полярна ли каждая из связей? Полярна ли молекула?

2. Объясните по методу валентных связей строение молекулы  $\text{BeH}_2$ . Сколько в молекуле ковалентных связей? Каков угол между направлениями связей? Полярна ли каждая из связей? Полярна ли молекула?

3. Объясните по методу валентных связей строение молекулы  $\text{SH}_2$ . Сколько в молекуле ковалентных связей? Каков угол между направлениями связей? Полярна ли каждая из связей? Полярна ли молекула?

4. Как метод валентных связей объясняет форму молекул этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , этена  $\text{C}_2\text{H}_4$  и этина  $\text{C}_2\text{H}_2$ ? Сколько в каждой из них содержится  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей?

5. С помощью метода молекулярных орбиталей определите, возможно ли существование молекулы  $\text{F}_2$  и молекулярного иона  $\text{F}_2^{2-}$ . Изобразите энергетические диаграммы образования их МО, приведите формулы электронных конфигураций. Определите кратность связи и охарактеризуйте магнитные свойства.

6. Характеризуйте каждую связь между частицами, составляющими следующие молекулы:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{TiOCl}_2$ ;  $\text{S}_2$ ;  $\text{AlBr}_4$ ?

7. С помощью метода молекулярных орбиталей определите, возможно ли существование молекулы  $\text{Be}_2$  и молекулярного иона  $\text{Be}_2^+$ . Изобразите энергетические диаграммы образования их МО, приведите формулы электронных конфигураций. Определите кратность связи и охарактеризуйте магнитные свойства.

8. Применяя метод молекулярных орбиталей, объясните, как удаление электрона из молекулы  $\text{Cl}_2$  повлияет на прочности связи в ней.

9. Дайте определение межмолекулярным (вандерваальсовым) силам и их составляющим (диполь-дипольное (ориентационное), индукционное и дисперсионное взаимодействия). Каковы их природа и условия возникновения? Какие взаимодействия проявляются в жидком состоянии веществ: а)  $\text{N}_2$ ; б)  $\text{HBr}$ ; в)  $\text{H}_2\text{Se}$ ?

10. Дайте определение водородной связи. Каковы условия ее образования и ее влияние на свойства веществ? Объясните аномально высокую температуру кипения воды в ряду аналогов:  $\text{H}_2\text{O}$  ( $+100^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ( $-61^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $-42^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_2\text{Te}$  ( $-4^\circ\text{C}$ ).

11. На основе метода молекулярных орбиталей составьте энергетическую диаграмму молекулы  $\text{CO}$  и определите кратность (порядок) образующейся связи.

12. Существует ли молекула  $\text{ClO}$ ? Ответ поясните с точки зрения метода молекулярных орбиталей.

13. Чем вызвана полярность ковалентной химической связи? Приведите примеры соединений с полярной и неполярной ковалентной связью.

14. Какие типы кристаллических решеток образуют графит, хлорид цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ), оксид углерода(IV) ( $\text{CO}_2$ ) и алюминий?

## Глава 5

# СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Комплексными (координационными) соединениями** называются молекулярные соединения, в узлах кристаллической решетки которых содержатся сложные (комплексные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах. Теория комплексных соединений разрабатывалась А. Вернером, получившем Нобелевскую премию. Основателем отечественной химической школы по всестороннему изучению комплексных соединений является Л. А. Чугаев.

В структуре комплексных соединений различают внутреннюю (координационную) и внешнюю сферы. **Внутренняя сфера** состоит из комплексообразователя и лигандов. При написании формулы комплексного соединения его внутренняя сфера (комплексный ион) заключается в квадратные скобки. Комплексообразователем во всех случаях образования комплексов является катион. К наиболее распространенным комплексообразователям относятся катионы *d*-элементов групп 3–12, например:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и т.д.

При образовании комплекса комплексообразователь может присоединять различное число атомов, ионов или молекул (лигандов).

Заряд комплексообразователя	Координационное число
+1	2, 3
+2	4, 3, 6
+3	4, 5, 6
+4	6, 8

*Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой положительных и отрицательных зарядов центрального иона и координирующихся вокруг него лигандов.*

**Пример 5.1.** Определите заряды (*z*) железа (Fe) и кремния (Si) в следующих комплексных соединениях:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .

**Решение.** Известно, что заряды калия (K) и водорода (H) равны +1, фтора (F) – –1, а общий заряд цианогруппы (–CN) как аниона циановодородной (синильной) кислоты (HCN), тоже –1. Обозначим буквой *z* заряд комплексообразователя – атома железа Fe. Тогда, учитывая, что молекула  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  электронейтральна, можно написать:

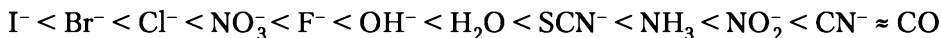
$$4 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +2,$$



т.е. заряд Fe в данном соединении равен +2. Аналогичным образом можно определить заряд  $z$  атома кремния Si в  $H_2[SiF_6]$ :

$$2 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +4, \text{ т.е. заряд Si равен } +4.$$

Теории молекулярных орбиталей, валентных связей и кристаллического поля см. в работе [1]. По влиянию лиганды располагаются в ряд, получивший название спектрохимического:



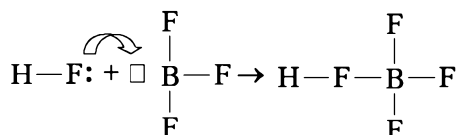
Слабое поле

Среднее поле

Сильное поле

Под действием лигандов с сильным полем при образовании комплексных соединений происходит перераспределение электронов на  $d$ -подуровнях комплексообразователя с образованием электронных пар.

Например, при образовании комплексного соединения  $H[BF_4]$  из молекул фтороводорода (HF) и фторида бора ( $BF_3$ ) донором электронной пары служит анион  $F^-$  (молекулы HF), а акцептором — атом бора (B) (молекулы  $BF_3$ ), обладающий незанятой орбиталью внешнего электронного подуровня, который при комплексообразовании переходит в состояние  $sp^3$ -гибридизации:



При этом образуется комплексный ион  $[BF_4]^-$  с  $sp^3$ -гибридизацией и тетраэдрической конфигурацией.

**Пример 5.2.** Рассмотрим образование химических связей в комплексных ионах  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  и  $[Co(CN)_6]^{3-}$ .

а) Распределение валентных электронов атома никеля (Ni) с электронной конфигурацией  $[Ar]3d^8 4s^2$  по уровням выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d			
↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↓↑							

При потере двух электронов с подуровня 4s образуется соответствующая электронная конфигурация иона никеля ( $Ni^{2+}$ ):

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑								

Таким образом, у иона  $Ni^{2+}$  на внешней оболочке имеются вакантные 4s-, 4p- и 4d-орбитали. При взаимодействии аммиака ( $NH_3$ ) и иона  $Ni^{2+}$  образуется комплексный ион  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ , в котором шесть лигандов среднего поля  $NH_3$  образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Общая электронная конфигурация образовавшегося комплексного иона выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		
$NH_3$					$NH_3$	$NH_3$	$NH_3$	$NH_3$	$NH_3$	$NH_3$		



Для него характерна  $sp^3d^2$ -гибридизация за счет участия внешних  $d$ -орбиталей ( $4d$ ) (октаэдрическое строение). Образованный комплекс содержит два неспаренных электрона (парамагнитен).

б) Распределение валентных электронов атома кобальта (Co) с электронной структурой  $[Ar]3d^74s^2$  по уровням выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓								

При потере трех электронов (двух с подуровня  $4s$  и одного с подуровня  $3d$ ) образуется соответствующая электронная конфигурация иона кобальта ( $Co^{3+}$ ):

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑	↑	↑	↑									

Таким образом, у иона  $Co^{3+}$ , так же как и у  $Ni^{2+}$ , на внешней оболочке имеются вакантные  $4s$ -,  $4p$ - и  $4d$ -орбитали. Однако в этом случае под действием сильного поля лиганда ( $CN^-$ ) в ионе  $Co^{3+}$  происходит перераспределение электронов подуровня  $3d$  с образованием следующей структуры:

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑↓	↑↓											

При такой перегруппировке освобождается еще две  $d$ -орбитали ( $3d$ ), имеющие более низкую энергию. В образовании комплекса  $[Co(CN)_6]^{3-}$  принимают участие внутренние  $d$ -орбитали ( $3d$ ), а не внешние, и соответствующий комплексный ион имеет строение:

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
CN CN CN CN CN CN													

Здесь орбитали гибридизованы по типу  $sp^3d^2$ . Они полностью заполнены электронами, поэтому образовавшийся комплекс  $[Co(CN)_6]^{3-}$  диамагнитен.

Диамагнитные и парамагнитные свойства частиц и молекул связаны с отсутствием или наличием неспаренных электронов в их структурах.

### Стереохимия и изомерия комплексных соединений

Расположение лигандов в пространстве вокруг комплексообразователя, определяющее форму комплексных соединений, зависит от многих факторов, главными из которых являются: число и направленность орбиталей комплексообразователя (принимающих участие в образовании  $\sigma$ -связей), симметрия заполнения  $d$ -орбиталей электронами, размеры и влияние лигандов.

При величине КЧ 4 четыре лиганда могут располагаться либо в вершинах квадрата, центр которого занят комплексообразователем, т.е. комплексно (в одной плоскости с ним), либо в вершинах тетраэдра (четырехгранника), в центре которого находится комплексообразователь. Расположение лигандов в вершинах квадрата соответствует  $dsp^2$ -гибридизации четырех валентных орбиталей комплексообразователя, а в вершинах тетраэдра —  $sp^3$ - и  $d^3s$ -гибридизации. Чаще встречаются тетраэдрически построенные

комплексы. К ним относятся анионные комплексы оксокислот, комплексы элементов группы 11 (Cu, Ag, Au) со степенью окисления +1, комплексы элементов группы 12 (Zn, Cd, Hg) со степенью окисления +2, комплексы элементов группы 13 (Al, Ga, In, Tl) со степенью окисления +3, а также  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^0$  и др. Тетраэдрические комплексы образуют  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  и  $\text{Au}^{3+}$ . Однако большинство из них следует рассматривать как тетрагональные, в которых имеются пятый и шестой лиганды, расположенные по обе стороны от плоскости квадрата и на большем расстоянии, чем первые четыре лиганда. При КЧ 6 все шесть лигандов располагаются в вершинах октаэдра (восьмигранника), в центре которого находится комплексообразователь. Возможные геометрические конфигурации комплексных соединений в зависимости от КЧ и типа гибридизации орбиталей приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

### Геометрические конфигурации комплексных соединений

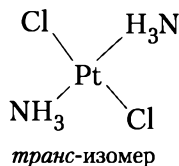
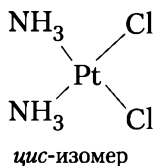
Тип гибридизации	Координационное число	Геометрическая форма	Примеры
$sp$	2	Линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
$sp^2, d^2s$	3	Треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
$sp^3, d^3s$	4	Тетраэдрическая	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$dsp^2$	4	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
$sp^3d, d^3sp$	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$dsp^3, d^2sp^3, d^4s$	5	Квадратная бипирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
$d^2sp^3, dsp^3d, sp^3d^2$	6	Октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$d^3pd^3$	7	Пентагональная бипирамида	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$

**Изомерия** — это явление существования изомеров, т.е. веществ, имеющих одинаковый состав, но разное строение и за счет этого различающихся по свойствам. Известно несколько видов изомерии комплексных соединений:

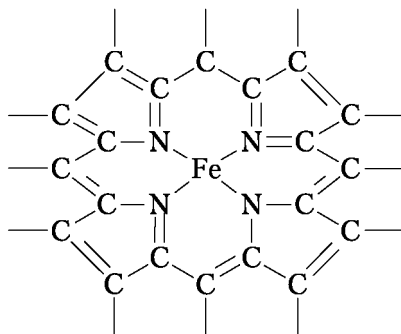
1) **гидратная (сольватная) изомерия** — характеризуется различным расположением молекул воды (растворителя) и внешнесферных ионов между внутренней и внешней сферами, например  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ;

2) **ионизационная изомерия** — характеризуется различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплекса, например,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ ;

3) **геометрическая (цис-, транс-) изомерия** — характеризуется различным пространственным расположением лигандов вокруг комплексообразователя и возможна для квадратно-плоскостных (КЧ 4) и октаэдрических (КЧ 6) комплексов, содержащих не менее двух одинаковых лигандов. Например,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  существует в виде *цис*-изомера (одинаковые лиганды находятся по одну сторону от комплексообразователя) и *транс*-изомера (одинаковые лиганды находятся по разные стороны от комплексообразователя):



4) **оптическая (зеркальная) изомерия** возможна для асимметричных комплексов, которые не имеют ни одной плоскости симметрии. Такие комплексы являются оптически активными веществами, так как они способны вращать плоскость поляризации света. Оптические изомеры различаются тем, что один из них вращает плоскость поляризации света вправо (правый, или *D*-изомер, по новой номенклатуре — *R*-изомер), а другой — влево (левый, или *L*-изомер, по новой номенклатуре — *S*-изомер).



### Внутрикомплексные соединения

При взаимодействии некоторых органических соединений с катионами комплексообразователя (Ni, Co, Fe, Cu, Hg, Pb, Cd, Au и т.д.) получаются комплексные соединения, называемые **внутрикомплексными соединениями**. Атом комплексообразователя располагается внутри молекулы. Внутрикомплексные соединения представляют собой частный случай так называемых клешневидных (*хелатных*) соединений, важнейшим из которых является гем — комплекс порфирина с Fe(II). Гем входит в состав гемоглобина, выполняющего в организме человека функцию переносчика кислорода. Активным центром в процессе связывания кислорода является атом железа(II) гема. Процесс присоединения кислорода обратим: в легких, где парциальное давление кислорода высокое, молекула O<sub>2</sub> присоединяется к атому железа(II), а в тканях, где парциальное давление кислорода низкое, кислород высвобождается.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем характеризуется прочность комплексных ионов? На сколько ионов диссоциирует в водной среде комплексный ион [CdI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>? Напишите уравнение диссоциации и выражение для константы стойкости этого иона.

2. Составьте все возможные координационные формулы комплексных ионов, образованных комплексообразователем Pt(IV) с координационным числом, равным шести и лигандами — молекулами NH<sub>3</sub> и ионами Cl<sup>-</sup>.

3. Составьте структурные (координационные) формулы комплексных соединений, обладающих следующим брутто-составом:  $3\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$ ;  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$  и  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ .

## Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие из нижеперечисленных химических связей имеются в молекуле  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ : а) ковалентная; б) ионная; в) водородная; г) металлическая; д) межмолекулярная?

1) а, б; 2) д; 3) в; 4) г, д; 5) в, г.

2. Чему равно координационное число комплексообразователя в соединении  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ?

1) 4; 2) 6; 3) 2; 4) 1; 5) 3.

3. Какова степень окисления комплексообразователя в соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ?

1) +3; 2) -3; 3) +5; 4) -5.

4. Какой из приведенных комплексных ионов имеет заряд +2:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$  со степенью окисления меди +2,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^x$  со степенью окисления серебра +1;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$  со степенью окисления железа +2;  $[\text{CrCl}_6]^x$  со степенью окисления хрома +3;  $[\text{CuCl}_4]^x$  со степенью окисления меди +2?

1)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$ ; 2)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^x$ ; 3)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$ ; 4)  $[\text{CrCl}_6]^x$ ; 5)  $[\text{CuCl}_4]^x$ .

5. На сколько ионов диссоциирует внутренняя сфера комплексного соединения  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

1) 6; 2) 3; 3) 7; 4) 10; 5) 4.

6. Какое выражение имеет константа устойчивости комплексного иона  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+$ ?

$$1) K_{\text{н}} = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+]}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-][\text{Br}^-]};$$

$$2) K_{\text{н}} = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+]}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]^2};$$

$$3) K_{\text{н}} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-][\text{Br}^-]}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+]};$$

$$4) K_{\text{н}} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+]};$$

$$5) K_{\text{н}} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]^2}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+]};$$

7. Константа устойчивости  $\beta$  рассчитывается, как  $1/K_{\text{н}}$ . Какой из перечисленных комплексных ионов обладает большей устойчивостью:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (константа нестойкости  $K_{\text{н}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$ ),  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$  (константа нестойкости  $K_{\text{н}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ ),  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (константа нестойкости  $K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-13}$ ),  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  (константа нестойкости  $K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$ ),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (константа нестойкости  $K_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-34}$ )?

1)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; 2)  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ; 3)  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ; 4)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ; 5)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

8. Брутто-состав комплексного соединения  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . Какая из координационных формул:  $[\text{CrCl}_3](\text{NH}_3)_5$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$  соответствует этому составу, если при диссоциации этого комплексного соединения образуются три иона?

- 1)  $[\text{CrCl}_3](\text{NH}_3)_5$ ; 2)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ ; 3)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ; 4)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$ ; 5)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

9. На растворы  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  действовали: а)  $\text{Br}_2$ ; б)  $\text{HNO}_3$ ; в)  $\text{KI}$ ; г)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; д)  $\text{K}_2\text{S}$ . В каких случаях происходит образование  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

- 1) а, б; 2) в, г; 3) в, д; 4) в, д.

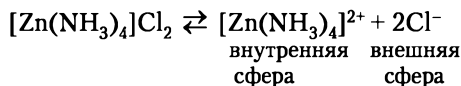
10. На растворы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  действовали: а)  $\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{KMnO}_4$ ; в)  $\text{HI}$ ; г)  $\text{KOH}$ ; д)  $\text{KBr}$ . В каких случаях происходит образование  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

- 1) а, б; 2) а, б, в; 3) б, в, г; 4) в, г, д; 5) г, д.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (1).

В структуре комплексных соединений различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутренняя сфера (выделяется квадратными скобками) состоит из комплексообразователя и окружающих его лигандов, связь между которыми довольно прочная, обеспечивается за счет обобществленных электронных пар и носит ковалентный характер. Эта связь образована по донорно-акцепторному механизму и поэтому носит название донорно-акцепторной или координационной. Внешняя сфера связана с внутренней сферой за счет электростатического взаимодействия и носит ионный характер. Эта связь значительно слабее ковалентной связи, и поэтому в водных растворах комплексное соединение диссоциирует на внутреннюю и внешнюю сферы (по типу сильного электролита):



### 2. Правильный ответ (2).

Координационным числом комплексообразователя называется общее число лигандов (атомов, ионов или молекул), которое комплексообразователь связывает в комплекс. В соединении  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  комплексообразователем является хром. Он связывает в комплекс четыре молекулы воды и два иона хлора, т.е. координационное число хрома в указанном соединении равно  $4 + 2 = 6$ .

### 3. Правильный ответ (1).

В комплексном соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  внешняя сфера состоит из двух ионов хлора в степени окисления  $-1$ . Таким образом, заряд комплексного иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^x$  равен  $x = +2$ . Этот комплексный ион с зарядом  $+2$  состоит из комплексообразователя кобальта (степень его окисления обозначим через  $y$ ), пяти нейтральных молекул аммиака и иона хлора с зарядом  $-1$ . Так как общий заряд комплексного иона равен  $+2$ , то справедливо следующее уравнение:  $y + 5 \cdot 0 + (-1) = +2$ , и отсюда степень окисления комплексообразователя кобальта равна  $y = +3$ .

### 4. Правильный ответ (1).

Проведем расчет зарядов всех представленных комплексных ионов, обозначив их через  $x$ :

а) ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$  содержит комплексообразователя  $\text{Cu}$  в степени окисления  $+2$  и четыре нейтральные молекулы аммиака, поэтому общий заряд комплексного иона равен  $x = +2 + 4 \cdot 0 = +2$ ;

б) ион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^x$  содержит комплексообразователя  $\text{Ag}$  в степени окисления  $+1$  и два цианид-иона с зарядом у каждого  $-1$ , поэтому общий заряд комплексного иона равен  $x = +1 + 2 \cdot (-1) = -1$ ;

в) ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$  содержит комплекссообразователь Fe в степени окисления +2 и шесть цианид-ионов с зарядом у каждого  $-1$ , поэтому общий заряд комплексного иона равен  $x = +2 + 6 \cdot (-1) = -4$ ;

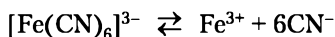
г) ион  $[\text{CrCl}_6]^x$  содержит комплекссообразователь Cr в степени окисления +3 и шесть ионов хлора с зарядом у каждого  $-1$ , поэтому общий заряд комплексного иона равен  $x = +3 + 6 \cdot (-1) = -3$ ;

д) ион  $[\text{CuCl}_4]^x$  содержит комплекссообразователь Cu в степени окисления +2 и четыре иона хлора с зарядом у каждого  $-1$ , поэтому общий заряд комплексного иона равен  $x = +2 + 4 \cdot (-1) = -2$ .

Таким образом, из всех перечисленных комплексных ионов заряд +2 имеет только один комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

#### 5. Правильный ответ (3).

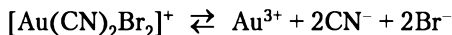
В приведенном соединении внутренней сферой является ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Диссоциация этого иона происходит по уравнению (по типу слабого электролита):



Таким образом, в результате диссоциации комплексного иона образуются катион железа и шесть цианид-ионов, т.е. всего  $6 + 1 = 7$  ионов.

#### 6. Правильный ответ (5).

Уравнение диссоциации данного комплексного иона имеет вид



Константа нестойкости комплексного иона ( $K_n$ ) выражается отношением произведений равновесных концентраций продуктов его диссоциации, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам, к равновесной концентрации исходного комплексного иона. Согласно этому определению константа нестойкости данного в задании комплексного иона выражается следующим образом:

$$K_n = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]^2}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+]}$$

Константу устойчивости, равную  $1/K_n$ , по новой номенклатуре обозначают  $\beta$ .

#### 7. Правильный ответ (5).

Устойчивость комплексных ионов может быть оценена по величине их констант нестойкости, выражающихся отношением произведений равновесных концентраций продуктов их диссоциации, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам, к равновесной концентрации исходного комплексного иона. Чем меньше величина константы нестойкости, тем прочнее (устойчивее) данное комплексное соединение.

В приведенном примере наименьшей величиной константы нестойкости ( $K_n = 5,0 \times 10^{-34}$ ) обладает комплексный ион  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , следовательно, он является самым устойчивым из всех приведенных комплексных ионов и имеет наибольшую константу устойчивости. Константу устойчивости, равную  $1/K_n$ , по новой номенклатуре обозначают  $\beta$ .

#### 8. Правильный ответ (3).

В соли состава  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  комплекссообразователем может быть только ион хрома, степень окисления которого в данном случае равна +3. Максимальное координационное число этого комплекссообразователя равно удвоенной степени окисления, т.е. всего шесть молекул и ионов может координироваться вокруг данного комплекссообразователя. Лигандами в данном случае могут быть ионы хлора и нейтральные молекулы аммиака. Так как при диссоциации этого комплексного соединения образуются три иона, один из которых комплексный, то во внешней сфере должно быть два иона. В приведенном примере в составе соли имеется три иона хлора. Следовательно, два иона хлора будут находиться во внешней сфере этого комплексного соединения и один во внутренней и отсюда его координационная формула имеет вид:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

### 9. Правильный ответ (3).

Для ответа на поставленный вопрос сначала рассчитаем степени окисления железа в данных комплексных соединениях, обозначив их через  $x$ .

Соединение  $K_3[Fe(CN)_6]$  состоит из трех атомов калия, атома железа и шести цианид-ионов. Степень окисления калия равна +1 (щелочной металл I группы), заряд цианид-ионов равен -1. Так как алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле  $K_3[Fe(CN)_6]$  равна нулю, то справедливо уравнение  $3 \cdot (+1) + x + 6 \cdot (-1) = 0$ . Отсюда степень окисления атома железа в данном соединении  $x = 6 - 3 = +3$ .

Соединение  $K_4[Fe(CN)_6]$  состоит из четырех атомов калия, атома железа и шести цианид-ионов. Рассуждая аналогично, можем написать, что  $4 \cdot (+1) + x + 6 \cdot (-1) = 0$ . Отсюда степень окисления атома железа в данном соединении  $x = 6 - 4 = +2$ .

Как видим, в результате предполагаемой реакции должна измениться степень окисления железа, т.е. должна осуществиться окислительно-восстановительная реакция. Так как степень окисления железа в результате этой реакции понижается, то оно принимает электроны и является окислителем. Следовательно, для получения желаемого результата соединения  $K_3[Fe(CN)_6]$  должно реагировать с восстановителем. Известно, что типичными восстановителями являются вещества, содержащие элементы в низшей степени окисления.

а)  $Br_2$  представляет собой простое вещество, и поэтому степень окисления в нем брома равна нулю, что не является низшей степенью окисления, равной номеру группы в таблице Менделеева за вычетом 8, т.е.  $7 - 8 = -1$ ;

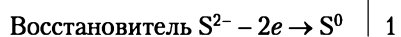
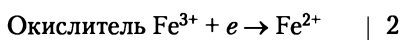
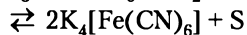
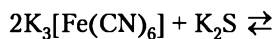
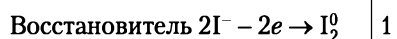
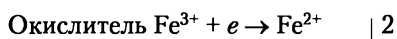
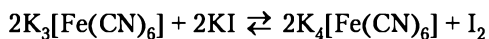
б)  $HNO_3$  состоит из атома водорода, атома азота и трех атомов кислорода. Степени окисления водорода и кислорода соответственно равны +1 и -2. Так как алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле  $HNO_3$  равна нулю, то справедливо уравнение  $(+1) + x + 3 \cdot (-2) = 0$ . Отсюда степень окисления азота в данном соединении  $x = 6 - 1 = +5$ . Эта степень окисления соответствует номеру группы таблицы Менделеева, в которой стоит азот. Следовательно, это высшая степень окисления данного элемента;

в)  $KI$  состоит из атома калия и атома иода. Степень окисления щелочного металла калия, стоящего в группе 1, равна +1. Следовательно, у иода она равна -1. Это низшая степень окисления, так как она равна номеру группы в таблице Менделеева, в которой стоит иод, за вычетом 8, т.е.  $7 - 8 = -1$ . Следовательно,  $KI$  является типичным восстановителем;

г)  $K_2CrO_4$  состоит из двух атомов калия, атома хрома и четырех атомов кислорода. Калий — щелочной металл, следовательно, его степень окисления равна +1. Кислород имеет степень окисления -2. Так как алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле  $K_2CrO_4$  равна нулю, то справедливо уравнение  $2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$ . Отсюда степень окисления хрома в данном соединении  $x = 8 - 2 = +6$ . Эта степень окисления соответствует номеру группы таблицы Менделеева, в которой стоит хром. Следовательно, это высшая степень окисления данного элемента;

д)  $K_2S$  состоит из двух атомов калия и атома серы. Калий — щелочной металл, следовательно, его степень окисления равна +1. Отсюда степень окисления серы равна -2. Это низшая степень окисления, так как она равна номеру группы в таблице Менделеева, в которой стоит сера, за вычетом 8, т.е.  $6 - 8 = -2$ . Следовательно,  $K_2S$  является типичным восстановителем.

Таким образом, из всех перечисленных веществ типичными восстановителями являются  $KI$  и  $K_2S$ . Поэтому при их воздействии на  $K_3[Fe(CN)_6]$  будет образовываться  $K_4[Fe(CN)_6]$  по следующим уравнениям:





### 10. Правильный ответ (1).

Для ответа на поставленный вопрос сначала рассчитаем степени окисления железа в данных комплексных соединениях, обозначив их через  $x$ .

В соединении  $K_4[Fe(CN)_6]$  (см. выше) степень окисления железа  $x = 6 - 4 = +2$ . В соединении  $K_3[Fe(CN)_6]$  (см. выше) степень окисления железа  $x = 6 - 3 = +3$ . Как видим, в результате предполагаемой реакции должна измениться степень окисления железа, т.е. должна осуществиться окислительно-восстановительная реакция. Так как степень окисления железа в результате этой реакции повышается, то оно отдает электроны и является восстановителем. Следовательно, для получения желаемого результата соединение  $K_4[Fe(CN)_6]$  должно реагировать с окислителем.

Известно, что типичными окислителями являются вещества, содержащие элементы в высшей степени окисления.

а)  $Cl_2$  представляет собой простое вещество, и поэтому степень окисления в нем хлора равна нулю. Это промежуточная степень окисления данного элемента (низшая  $-1$ , а высшая  $+7$ ), и поэтому  $Cl_2$  с восстановителями ведет себя как сильный окислитель;

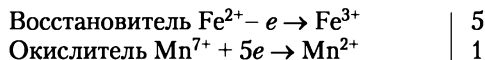
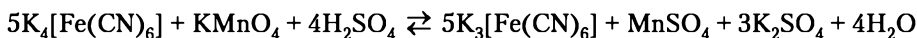
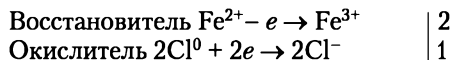
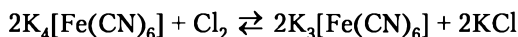
б)  $KMnO_4$  состоит из атома калия, атома марганца и четырех атомов кислорода. Степень окисления щелочного металла калия равна номеру группы, в которой он находится, т.е.  $+1$ , а кислорода  $-2$ . Так как алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле  $KMnO_4$  равна нулю, то справедливо уравнение  $(+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$ . Отсюда степень окисления марганца в данном соединении  $x = 8 - 1 = +7$ . Эта степень окисления соответствует номеру группы, в которой стоит марганец. Следовательно, это высшая степень окисления данного элемента и  $KMnO_4$  является сильным окислителем;

в)  $HI$  состоит из атома водорода и атома иода. Степень окисления водорода  $+1$ . Следовательно, у иода  $-1$ . Это низшая степень окисления, так как она равна номеру группы, в которой стоит иод, за вычетом 8, т.е.  $7 - 8 = -1$ , т.е.  $HI$  является восстановителем;

г)  $KOH$  является веществом, не способным к окислительно-восстановительным реакциям;

д)  $KBr$  состоит из атома калия и атома брома. Калий — это щелочной металл, следовательно, его степень окисления равна  $+1$ . Отсюда степень окисления брома равна  $-1$ . Это низшая степень окисления, так как она равна номеру группы в таблице Менделеева, в которой стоит бром, за вычетом 8, т.е.  $7 - 8 = -1$ , т.е.  $KBr$  является восстановителем.

Таким образом, из всех перечисленных веществ окислителями являются  $Cl_2$  и  $KMnO_4$ . Поэтому при их воздействии на  $K_4[Fe(CN)_6]$  будет образовываться  $K_3[Fe(CN)_6]$  по следующим уравнениям:



### Примеры решения задач

1. Какова структура комплексных соединений платины, имеющей координационное число 6, если:

а) при действии на водный раствор  $PtCl_4 \cdot 6NH_3$  раствора нитрата серебра ( $AgNO_3$ ) весь содержащийся в этом соединении хлор осаждается в виде хлорида серебра ( $AgCl$ );



б) при действии на водный раствор  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  раствора  $\text{AgNO}_3$  осаждается только половина хлора, т.е. два иона из четырех;

в) при действии на водный раствор  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  раствора  $\text{AgNO}_3$  осадка не образуется.

**Решение.** Очевидно, что в первом случае все четыре иона хлора, поскольку они легко отщепляются в растворе, находятся во внешней сфере комплексного соединения, а внутренняя сфера включает только аммиак. Поэтому структура данного комплексного соединения может быть представлена следующей формулой:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ .

Во втором случае  $\text{AgNO}_3$  осаждает только половину хлора, т.е. два иона из четырех. Поэтому можно сделать вывод, что два иона хлора находятся в наружной сфере данного комплексного соединения, а два — во внутренней. Таким образом, структура этого комплексного соединения выражается формулой:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ .

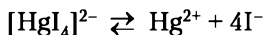
В третьем случае, поскольку при действии  $\text{AgNO}_3$  осадка не образуется, следует заключить, что все четыре иона хлора вместе с двумя молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы данного комплексного соединения и поэтому его структура может быть представлена формулой:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . Так как это комплексное соединение не имеет внешней сферы, то не отщепляет ионов в водном растворе и не является электролитом.

**2. Определите заряд комплексного иона, степень окисления комплексообразователя и напишите выражение для константы устойчивости ( $\beta$ ) комплексного иона в соединении  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .**

**Решение.** В комплексном соединении  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  внешняя сфера состоит из двух катионов калия в степени окисления +1. Так как молекула комплексного соединения, в целом, является нейтральной, то заряд комплексного иона  $[\text{HgI}_4]^x$  равен  $x = -2$ .

Этот комплексный ион состоит из комплексообразователя  $\beta$  ртути, степень окисления которой обозначим через  $y$ , и четырех ионов иода с зарядом  $-1$ . Так как общий заряд комплексного иона равен  $-2$ , то справедливо следующее равенство:  $y + 4 \cdot (-1) = -2$  и отсюда степень окисления комплексообразователя — ртути равна  $y = +2$ .

В водном растворе комплексный ион диссоциирует по типу слабых электролитов, описываемому следующим уравнением:



Константа нестойкости комплексного иона ( $K_n$ ) выражается отношением произведений равновесных концентраций продуктов его диссоциации, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам, к равновесной концентрации исходного комплексного иона. Согласно этому определению, константа стойкости данного комплексного иона выражается следующим образом:

$$K_n = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[[\text{HgI}_4]^{2-}]} K_{\text{уст}} = \beta = 1/K_{\text{нест.}}$$

Отметим, что чем меньше значение константы нестойкости комплексного иона, тем он более устойчив. Константа устойчивости:  $\beta = 1/K_n$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите степени окисления комплексообразователей и определите, какой из перечисленных комплексных ионов обладает большей устойчивостью:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (константа нестойкости  $K_n = 6,8 \cdot 10^{-8}$ ),  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$  ( $K_n = 1,3 \cdot 10^{-3}$ ),  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  ( $K_n = 1,0 \cdot 10^{-13}$ ),  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $K_n = 1,0 \cdot 10^{-21}$ ),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $K_n = 5,0 \cdot 10^{-34}$ ).

2. Какой из приведенных комплексных ионов имеет заряд +2:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$  со степенью окисления атома меди +2,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^x$  со степенью окисления атома серебра +1,

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^\times$  со степенью окисления атома железа +2,  $[\text{CrCl}_6]^\times$  со степенью окисления атома хрома +3,  $[\text{CuCl}_4]^\times$  со степенью окисления атома меди +2?

3. Какова степень окисления и координационное число комплексообразователя в соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ? Ионы каких элементов могут являться комплексообразователями?

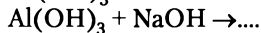
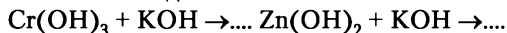
4. Напишите выражение для константы стойкости комплексного иона  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]^+$ . Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в этом соединении.

5. На растворы  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  действовали:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{K}_2\text{S}$ . В каких случаях образуется  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Приведите соответствующие уравнения реакций.

6. На растворы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  действовали:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{KBr}$ . В каких случаях образуется  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Приведите соответствующие уравнения реакций.

7. Определите, чему равны заряды комплексных ионов, координационные числа и степени окисления комплексообразователей в соединениях:  $[\text{K}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]]$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

8. Допишите нижеприведенные уравнения реакций, приводящие к образованию комплексных соединений:



9. Определите координационные числа и степени окисления комплексообразователей в комплексных соединениях:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Ионы каких элементов могут являться комплексообразователями?

10. Определите координационное число и степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ . Ионы каких элементов могут являться комплексообразователями?

11. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции растворения хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ) в водном растворе аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Известно, что при добавлении азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) к полученному комплексному соединению вновь выпадает осадок  $\text{AgCl}$ . Основываясь на этом факте, сделайте вывод о прочности связи  $\text{NH}_3$  с ионами серебра ( $\text{Ag}^+$ ) и водорода ( $\text{H}^+$ ).

12. Определите координационное число и степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{AgCl}_2]^-$ . Ионы каких элементов в Периодической системе Менделеева могут являться комплексообразователями?

13. Найдите величину заряда следующих комплексных ионов:  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^\times$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^\times$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^\times$ , если степени окисления золота, хрома и никеля соответственно равны +2, +3 и +2. Чем определяется и что выражает координационное число комплексообразователя?

14. Найдите величину заряда следующих комплексных ионов:  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]^\times$ ,  $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^\times$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^\times$ , если степени окисления железа, кобальта и платины соответственно равны +3, +3 и +2. Чем определяется и что выражает координационное число комплексообразователя?

15. Чем характеризуется прочность комплексных ионов? На сколько ионов диссоциируют в водной среде комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ? Напишите уравнения диссоциации и выражения для констант стойкости этих ионов.

16. Чем характеризуется прочность комплексных ионов? На сколько ионов диссоциируют в водной среде комплексные ионы  $[\text{PbI}_6]^{2-}$  и  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ ? Напишите уравнения диссоциации и выражения для констант стойкости этих ионов.

17. Объясните причину растворения в водной среде труднорастворимой соли хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ) и золота ( $\text{Au}$ ) при их обработке соответственно растворами аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и цианида натрия ( $\text{NaCN}$ ). Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Глава 6

# ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Слово *термодинамика* происходит от греческих слов *thermo* (тепло) и *dynamis* (сила, мощь). Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях как способность выполнять полезную работу, что необходимо:

- для вычисления количества энергии, теоретически необходимой для осуществления реакций или технологических процессов, а также для расчетов той энергии, которая необходима или может выделяться при их осуществлении;
- для предсказания условий проведения технологического процесса, особенно если система находится в состоянии химического равновесия, с целью повышения выхода целевого продукта, что характеризуется определенными параметрами.

Любая система ограничена физическими, т.е. естественными границами. Иногда удобным является условное ограничение системы воображаемыми поверхностями. Остальная часть пространства образует внешнюю (окружающую) среду и характеризуется определенным состоянием. Если система не изменяется во времени и если ее неизменность не обусловлена внешними процессами, то система находится в равновесном состоянии. Изолированная система считается полностью отделенной от окружения, в ней не происходит теплопередача, стабильны концентрации реагентов, фиксирован объем.

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, переходы химической энергии в другие формы, а также направление и пределы их самопроизвольного протекания процессов. Она основана на законах термодинамики.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты (энергии), называются **экзотермическими** (от греч. *exo* — внутрь), а сопровождающиеся поглощением теплоты — **эндотермическими** (от греч. *endo* — вне).

Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела, называется **фазой**. Системы, состоящие из одной фазы (смесь различных газов, ненасыщенный раствор соли в воде и др.), называются **гомогенными**, а содержащие несколько фаз (вода и плавающие в ней куски льда; две жидкости с ограниченной взаимной растворимостью — керосин и вода; смесь различных кристаллических веществ) — **гетерогенными**.

Величины (температура, давление, концентрация и др.), характеризующие свойства системы, называются **параметрами состояния**. Свойства системы, которые зависят от параметров состояния, но не зависят от пути, по которому система пришла в данное состояние, называются **функциями состояния**.

Мерой и формами передачи энергии являются **теплота ( $Q$ )** и **работа ( $W$ )**. Они характеризуют процесс, а не состояние системы, поэтому не являются функциями состояния.

Полная энергия системы без учета потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и кинетической энергии как целого называется **внутренней энергией ( $U$ )**. Она включает все виды энергии взаимодействия между молекулами, атомами и внутриатомными частицами. *Внутренняя энергия является функцией состояния*, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$ , равное разности внутренней энергии конечного  $U_2$  и начального состояния  $U_1$ , считают положительным ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия возрастает ( $U_2 > U_1$ ), и отрицательным ( $\Delta U < 0$ ), если она уменьшается ( $U_2 < U_1$ ). Абсолютная величина внутренней энергии неизвестна, непосредственно измерить ее нельзя. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Однако можно определить ее изменение  $\Delta U$  при переходе из одного состояния в другое:

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

где  $U_2$  и  $U_1$  — внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение  $\Delta U$  положительно ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия системы возрастает. Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью теплоты и работы, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в виде теплоты  $Q$  или работы  $W$ . Для системы, в которой обмен энергией происходит в форме теплоты, справедливо равенство

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

выражающее закон сохранения энергии и представляющее собой математическую запись **первого закона термодинамики**, согласно которому *тепло  $Q$ , подводимое к системе, идет на изменение внутренней энергии системы на величину  $\Delta U$  и на совершение работы  $W$  против сил, действующих на систему*. Теплота ( $Q$ ) представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела передается в форме теплоты менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой за счет перемещения вещества или от одного тела к другому.

Работа  $W$  является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества под действием тех или иных сил. В отличие от вну-

тренней энергии теплота и работа зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

В **изохорно-изотермическом процессе** (объем и температура постоянны) работа равна нулю, и уравнение принимает вид

$$Q_{V,T} = \Delta U.$$

Для химических процессов наиболее характерны **изобарно-изотермические условия** (температура и давление постоянны). За счет изменения объема  $\Delta V$  от  $V_1$  до  $V_2$  совершается работа

$$W = p\Delta V.$$

Если на систему, находящуюся в изобарических условиях ( $p = \text{const}$ ), не действуют никакие другие силы, то работа  $W$  совершается в форме **работы расширения**:

$$Q_{p,T} = \Delta U + p\Delta V.$$

Подставив  $\Delta U = (U_2 - U_1)$ , получим

$$Q_{p,T} = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется **тепловым эффектом химической реакции**.

Функция  $H$  названа **энтальпией**:

$$H = U + pV.$$

Исходя из предыдущего уравнения, получим

$$Q_{p,T} = H_2 - H_1, \text{ или } Q_{p,T} = \Delta H.$$

В изобарическом процессе ( $p = \text{const}$ ) теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии в системе.

*Энтальпия является функцией состояния.* Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от параметров состояния, природы, фазового состояния и количества вещества. Абсолютную величину энтальпии определить невозможно. Поэтому ее изменение ( $\Delta H$ ) обычно относят к 1 молю вещества и выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль).

При изобарических условиях ( $p = \text{const}$ ) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и он называется **энтальпией реакции**. Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), то реакция называется **экзотермической**. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии ( $\Delta H > 0$ ), называется **эндотермической**.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (табл. 6.1), то тепловой эффект реакции называется **стандартной**

**энтальпией реакции** и обозначается  $\Delta H^0$ . Так как тепловой эффект реакции в небольшой степени зависит от температуры, то она обычно указывается в нижнем индексе энтальпии, например  $\Delta H_{298}$  или  $\Delta H_{298}^0$ . Из закона сохранения энергии следует, что если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при его разложении в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется). Поэтому для определения теплового эффекта реакции можно воспользоваться величинами стандартных теплот (энтальпий) образования веществ ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), которые представляют собой тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при стандартных состояниях (см. табл. 6.1) при температуре 298 К и давлении  $1 \cdot 10^5$  Па (индекс  $f$  от англ. *formation* — образование). Размерность величин — кДж/моль. Эти величины с той или иной степенью точности определены для нескольких тысяч веществ и сведены в справочники. Стандартные теплоты (табл. 6.2 после задач) образования простых веществ приняты равными нулю.

Таблица 6.1

**Условия стандартного состояния веществ при температуре 298 К и давлении  $1 \cdot 10^5$  Па**

Фазовое состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Жидкое вещество	Индивидуальная чистая жидкость
Газообразное вещество	Парциальное давление 100 кПа (1 бар)
Растворенное вещество	Концентрация (для идеального раствора) или активность (для реального раствора) равна 1 моль/л

Теплоты химических процессов, протекающих при  $V, T = \text{const}$  ( $Q_{V, T}$ ) или при  $p, T = \text{const}$  ( $Q_{p, T}$ ), называют **тепловыми эффектами**. Их выражают в джоулях (Дж) (килоджоулях, кДж) и относят к тем количествам вещества, которые указаны в уравнении реакции. Свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых характеристическими функциями: внутренней энергии ( $U$ ), энтальпии ( $H$ ), энтропии ( $S$ ), энергии Гиббса ( $G$ ) и Гельмгольца ( $F$ ). К основной особенности этих функций относится их независимость от способа достижения (пути) данного состояния системы.

Тепловой эффект реакции в изохорно-изотермических условиях равен изменению функции состояния внутренней энергии  $\Delta U$ , а в изобарно-изотермических — изменению функции состояния — энтальпии  $\Delta H$ . Следовательно, в этих условиях *тепловой эффект реакции является функцией состояния, т.е. зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути процесса*. Это положение известно как **закон Гесса (1836)** и лежит в основе всех термохимических расчетов.

Если из веществ А и В можно получить продукты С и D, проводя реакции различными способами (рис. 6.1), то, вне зависимости от выбранного способа, результирующий тепловой эффект будет одинаковым:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7.$$



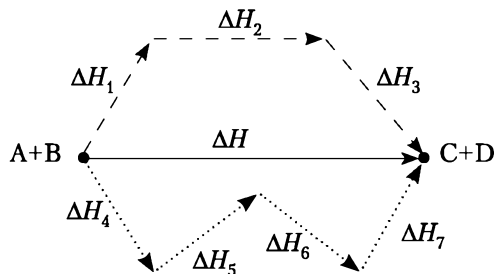


Рис. 6.1. Схема, иллюстрирующая закон Гесса

Так как энтальпия ( $H$ ) и внутренняя энергия ( $U$ ) являются функциями состояния, то в изохорно- и изобарно-изотермических процессах (соответственно при  $V$  или  $p = \text{const}$ ) изменение  $\Delta H$  или тепловой эффект химической реакции определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Это современная формулировка закона Гесса.

При расчетах теплового эффекта химической реакции пользуются следствием из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом их стехиометрических коэффициентов (коэффициентов в уравнении реакции):

$$\Delta_r H = \sum i \Delta_f H_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f H_{\text{исх}},$$

где  $i$  и  $j$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

**Пример 6.1.** Вычислите тепловой эффект реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 2\text{Al}(\text{т}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) + 2\text{Fe}(\text{т})$  при 298 К.

*Решение.* По таблице стандартных теплот образования веществ находим, что

$$\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298}^0 = -822,16 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298}^0 = -1676,0 \text{ кДж/моль}.$$

Учитывая, что стандартные теплоты образования простых веществ  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$  равны нулю, получаем

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298}^0 = -1676,0 - (-822,16) = -853,84 \text{ кДж/моль}.$$

Поскольку в данном примере наблюдается уменьшение энтальпии, то указанная выше реакция протекает с выделением теплоты ( $Q = 853,84 \text{ кДж/моль}$ ), т.е. является экзотермической.

Изменение энтальпии нельзя считать решающим фактором, от которого зависит самопроизвольность протекания реакций. Более важную роль играет другое понятие — изменение свободной энергии  $\Delta G$ . В термодинамике для характеристики состояния системы используется понятие энтальпии.

Тепловой эффект эндотермической реакции считают положительным:

$$Q_{p, T} = \Delta U > 0 \text{ или } Q_{V, T} = \Delta H > 0,$$

поскольку процесс протекает с поглощением теплоты, т.е. с передачей теплоты от среды к системе. Соответственно, для **экзотермической реакции** тепловой эффект отрицателен, так как выделение энергии в процессе приводит к передаче теплоты системой в окружающую среду.

Теплоты образования, отнесенные к стандартному состоянию ( $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па;  $T = 298,15$  К), называют *стандартными*, обозначают  $\Delta_f H_{298}^0$  и выражают в килоджоулях на моль. Их значения приводятся ниже в табл. 6.2. *Теплоты образования простых веществ*, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях, *приняты равными нулю*. Например:  $\Delta_f H_{H_2}^0 = 0$ , но  $\Delta_f H_H^0 > 0$  (так как для образования атомарного водорода при стандартных условиях надо затратить энергию диссоциации, равную 217,9 кДж/моль). В справочниках приведены стандартные значения энтальпии.

Основываясь на первом законе термодинамики, нельзя определить возможность самопроизвольного протекания процесса. Ответить на этот вопрос позволяет **второй закон термодинамики**, связанный с понятиями обратимости и необратимости процессов.

**Обратимым** называют процесс, в результате которого система может вернуться в свое первоначальное состояние без каких-либо изменений в ней самой и в окружающей среде. Реально обратимость процессов недостижима, однако многие реальные процессы осуществляются в условиях, близких к обратимым. **Необратимым** называют такой процесс, в результате которого в самой системе происходят необратимые изменения. Согласно второму закону термодинамики в природе самопроизвольно протекают только необратимые процессы.

Р. Клаузиус ввел понятие функции состояния  $S$  — **энтропии**, которая является критерием и мерой необратимости процессов. Количество передаваемой теплоты  $Q$  можно представить как произведение фактора интенсивности (температуры  $T$ ) на фактор емкости — изменение некоторой функции  $\Delta S$ , энтропии:  $Q = T\Delta S$ . Тогда изменение энтропии в обратимом изотермическом процессе:

$$\Delta S = Q/T.$$

**Второй закон термодинамики** указывает на энтропию как критерий самопроизвольного протекания процессов. Наиболее общая его формулировка: *В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только процессы с возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ) и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением ( $\Delta S = 0$ ;  $S = S_{\max}$ ).*

Состояние любой совокупности частиц можно характеризовать как **макросостояние** значениями среднестатистических, непосредственно измеряемых величин (температура, давление, объем). Другой характеристикой состояния является **микросостояние**, которое определяется значениями мгновенных параметров каждой частицы (положение в пространстве, скорость, направление перемещения микрочастиц, энергия и др.). Одно макросостояние может осуществляться огромным числом микросостояний. Это



число называется **термодинамической вероятностью**  $W$ , т.е. числом возможных атомов или молекул (микросостояний) в системе без изменения ее внутренней энергии. Энтропия и термодинамическая вероятность связаны **уравнением Больцмана**:

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Несомненно, что практически реализуются наиболее вероятные макросостояния, а наиболее вероятному макросостоянию соответствует максимальная энтропия. Если считать идеальным порядком единственный способ осуществления макросостояния, а хаосом наличие максимального количества таких возможных способов, то *энтропию можно считать мерой молекулярного хаоса, беспорядка в системе*. Чем более вероятным и более неупорядоченным является состояние, тем больше значение  $S$ .

Нагревание, плавление, кипение, расширение, растворение приводят к увеличению энтропии, а охлаждение, кристаллизация, конденсация, осаждение, сжатие — к ее уменьшению. Изменения энтропии при протекании химических реакций особенно велики при изменении числа молекул газов: их увеличение приводит к возрастанию энтропии, уменьшение — к понижению.

Для чистых веществ известны абсолютные значения энтропии. Стандартные значения энтропии  $S_{298}^0$  приводятся в справочниках (см. табл. 6.1. и работу [1]).

Энтропия — функция состояния, поэтому для расчета  $\Delta S$  реакции применимо выражение, аналогичное по форме следствию из закона Гесса:

$$\Delta S = \sum i \cdot S_{\text{прод}} - \sum j \cdot S_{\text{исх}}$$

Большинство химических процессов протекают в условиях, близких к изобарно-изотермическим. Здесь критерием является изменение функции свободной энергии —  $\Delta G$ . Функция  $G = H - TS$  называется **энергией Гиббса**, или **изобарно-изотермическим потенциалом**. Можно доказать, что в необратимом изобарно-изотермическом процессе происходит изменение этой функции:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) \leq 0.$$

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно могут протекать только процессы с уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Процесс может протекать до такого состояния, при котором энергия Гиббса обладает минимальным для данных условий значением ( $\Delta G = 0$ ;  $G = G_{\text{min}}$ ).

Для вычисления  $\Delta G$  химической реакции — изменения свободной энергии — можно воспользоваться предыдущим уравнением, рассчитав предварительно для этой реакции при заданной температуре изменения энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$ .

Значения энергий Гиббса образования приводятся в справочниках. Для простых веществ в наиболее устойчивых формах  $\Delta_f G_{298}^0$  (как и  $\Delta_f H_{298}^0$ ) приняты равными нулю. Энергия Гиббса — функция состояния, поэтому

для расчета  $\Delta G$  реакции применимо выражение, аналогичное по форме следствию из закона Гесса:

$$\Delta G = \sum i \Delta_f G_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f G_{\text{исх}}$$

Для **изохорно-изотермических процессов** (т.е. процессов при постоянных объеме и температуре системы):

$$F = U - TS$$

или

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

где  $F$  — энергия Гельмгольца, измеряется в килоджоулях на моль.

Энергия Гиббса ( $G$ ) и энергия Гельмгольца ( $F$ ) суммируют энтальпийный и энтропийный факторы и являются критериями самопроизвольно протекающих соответственно изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов. Зная численные значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , можно рассчитать величины  $\Delta G$  и  $\Delta F$ , а по полученным данным предсказать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции и оценить влияние температуры на ход этого процесса.

При изменении независимых параметров состояния системы равновесие в изобарно-изотермических процессах достигается при  $\Delta G = 0$ , а в изохорно-изотермических — при  $\Delta F = 0$ .

Это заключение можно использовать для определения температуры, при которой происходит смена знака  $\Delta G$ . При достижении равновесия вышеприведенное уравнение приобретает вид  $0 = \Delta H - T\Delta S$ . Отсюда

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса (Гельмгольца) системы при образовании 1 моль какого-либо соединения из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса (Гельмгольца) образования данного соединения и обозначается  $\Delta_f G_{\text{в-ва}}$  ( $\Delta_f F_{\text{в-ва}}$ ). Энергия Гиббса (Гельмгольца) образования простых веществ, например  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и т.п., принимается равной нулю. Если данное соединение и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса (Гельмгольца) образования называется стандартной энергией Гиббса (Гельмгольца) образования данного соединения. Стандартные величины для многих веществ можно найти в справочниках.

По аналогии с другими функциями состояния системы энергию Гиббса (Гельмгольца) химической реакции можно рассчитать как сумму энергий Гиббса (Гельмгольца) образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса (Гельмгольца) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

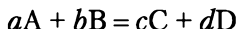
$$\Delta_p G = \sum i \Delta_f G_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f G_{\text{исх}};$$

$$\Delta_p F = \sum i \Delta_f F_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f F_{\text{исх}},$$

где  $i$  и  $j$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса (Гельмгольца) называется **стандартной энергией Гиббса (Гельмгольца) химической реакции** и обозначается  $\Delta_p G_{298}^0$  ( $\Delta_p F_{298}^0$ ).

Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta_p G_T$ ) от температуры выражается уравнением, получившим название **изотермы Вант-Гоффа**, которое для реакции



записывается в виде

$$\Delta_p G_T = \Delta_p G_{298}^0 + RT \ln(p_C^c p_D^d / p_A^a p_B^b)$$

или

$$\Delta_p G_T = \Delta_p G_{298}^0 + RT \ln(c_C^c c_D^d / c_A^a c_B^b),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль · К) и  $T$  — температура, К;  $p_C, p_D, p_A, p_B$  — относительные парциальные давления соответствующих веществ;  $c_C, c_D, c_A, c_B$  — концентрации соответствующих растворенных веществ (для концентрированных растворов вместо концентраций подставляются значения активности).

Если  $p_C = p_D = p_A = p_B = 1$  или  $c_C = c_D = c_A = c_B = 1$  моль/л, то  $\Delta_p G = \Delta_p G_{298}^0$ . Учитывая, что  $R = 8,31$  Дж/(моль · К) и  $\ln = 2,3 \lg$ , получаем при 298 К:

$$\Delta_p G_T = \Delta_p G_{298}^0 + 5,71 \lg(p_C^c p_D^d / p_A^a p_B^b).$$

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), а в изохорно-изотермических — энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ (изобарно-изотермический процесс);}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \text{ (изохорно-изотермический процесс).}$$

Для изобарно-изотермических процессов:

- если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то имеет место самопроизвольный процесс;
- если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то самопроизвольный процесс невозможен.

Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то возможны два варианта:

- при температурах, близких к абсолютному нулю,  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  и  $\Delta G > 0$ , самопроизвольный процесс невозможен;
- при высоких температурах  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  и  $\Delta G < 0$  имеет место самопроизвольный процесс.

Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то также возможны два варианта:

- при температурах, близких к абсолютному нулю,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  и  $\Delta G < 0$ ; имеет место самопроизвольный процесс.
- При высоких температурах при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  и  $\Delta G > 0$  самопроизвольный процесс невозможен.

При изменении независимых параметров состояния системы равновесие в изобарно-изотермических процессах достигается при  $\Delta G = 0$ , а в изо-

хорно-изотермических – при  $\Delta F = 0$ . Это заключение можно использовать для определения температуры, при которой происходит смена знака  $\Delta G$ . При достижении равновесия вышеуказанное уравнение приобретает вид  $0 = \Delta H - T\Delta S$ . Отсюда

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

**Пример 6.2.** Возможно ли самопроизвольное протекание реакции:  $\text{CaO(к)} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\text{(к)}$  при температурах 298 К (25°C) и  $> 1110$  К?

**Решение.** Определим величины изменения энтальпии и энтропии реакции при температуре 298 К:

$$\begin{aligned}\Delta_p H_{298}^0 &= \Delta_f H_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CaO}, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CO}_2, 298}^0; \\ \Delta_p H_{298}^0 &= -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,09 \text{ кДж/моль.} \\ \Delta_p S_{298}^0 &= S_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - S_{\text{CaO}, 298}^0 - S_{\text{CO}_2, 298}^0; \\ \Delta_p S_{298}^0 &= 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

Соответственно, величина энергии Гиббса равна

$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T\Delta_p S_{298}^0 = -178,09 - 298 \cdot (-160,5 \cdot 10^{-3}) = -130,26 \text{ кДж/моль.}$$

Так как величина  $\Delta_p G_{298}^0 < 0$ , то реакция при температуре 298 К протекает самопроизвольно.

Для определения температуры, при которой меняется знак энергии Гиббса, т.е. в данном случае  $\Delta_p G_{298}^0$  станет больше нуля, воспользуемся уравнением, выведенным для условия равновесия:

$$T = \Delta_p H_{298}^0 / \Delta_p S_{298}^0 = (-178,09) / (-160,5 \cdot 10^{-3}) = 1109 \text{ К.}$$

Таким образом, при температуре выше 1110 К реакция самопроизвольно не протекает.

Для простых веществ в устойчивом состоянии  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f G_{298}^0$  приняты равными нулю.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как формулируется первое начало термодинамики?
2. В чем состоит второе начало термодинамики?
3. При каких условиях возможны самопроизвольно протекающие процессы?
4. Что называют функциями состояния? Относятся ли к ним внутренняя энергия, работа, энтальпия, энтропия, теплота, свободная энергия Гиббса?
5. Что называется теплотой (энтальпией) образования вещества? Как она соотносится с теплотой его разложения?
6. Что называют термодинамической вероятностью и как она связана с энтропией?
7. Приведите примеры процессов, в которых энтропия возрастает или уменьшается.

## Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. На какую величину увеличится или уменьшится внутренняя энергия системы, если к ней была подведена теплота 285 кДж, а система совершила работу против действия внешних сил, равную 168 кДж?

- 1)  $-117$  кДж; 2)  $+117$  кДж; 3)  $+453$  кДж; 4)  $-453$  кДж; 5)  $+58,5$  кДж.

2. Какая из термодинамических функций системы характеризует тепловой эффект реакции?

- 1) Энтальпия; 2) энтропия; 3) внутренняя энергия; 4) свободная энергия Гиббса; 5) свободная энергия Гельмгольца.

3. Определите, какие из следующих процессов экзотермические, т.е. происходят с выделением тепла: а) плавление льда; б) переход сурьмы из аморфного состояния в кристаллическое; в) испарение брома; г) конденсация паров воды; д) сублимация (возгонка) иода.

- 1) а, в; 2) а, в, д; 3) б, г; 4) б, г, д; 5) а, в, г.

4. В результате какой из нижеперечисленных реакций горения веществ выделяется больше тепла?

- а)  $C(r) + O_2(r) = CO_2(r)$ ; б)  $2C(r) + O_2(r) = 2CO(r)$ ; в)  $4P(r) + 5O_2(r) = P_4O_{10}(r)$ ; г)  $4NH_3(r) + 3O_2(r) = 2N_2(r) + 6H_2O(r)$ ; д)  $CH_4(r) + 2O_2(r) = CO_2(r) + 2H_2O(r)$ .

- 1) а; 2) б; 3) в; 4) г; 5) д.

5. Какая из следующих связей прочнее: Н—Н, Вг—Вг, Cl—Cl, Н—Вг, Н—Cl? Стандартные энтальпии образования атомов Н, Вг, Cl и молекул НВг и НCl соответственно равны +218, +112, +122, -36 и -92 кДж/моль.

- 1) Н—Н; 2) Вг—Вг; 3) Cl—Cl; 4) Н—Вг; 5) Н—Cl.

6. Какая из термодинамических функций системы характеризует степень ее упорядоченности?

- 1) Энтальпия; 2) энтропия; 3) внутренняя энергия; 4) свободная энергия Гиббса; 5) свободная энергия Гельмгольца.

7. Определите, какие из следующих процессов: а) сублимация (возгонка) иода; б) переход белого олова в серое; в) замерзание воды; г) реакция  $2CO(r) + O_2(r) = 2CO_2(r)$ ; д) реакция  $CH_4(r) + H_2O(r) = CO(r) + 3H_2(r)$  приводят к увеличению энтропии системы.

- 1) в, д; 2) а, б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) б, г, д.

8. Какая из термодинамических функций системы характеризует возможность самопроизвольного протекания процесса в изобарно-изотермических условиях?

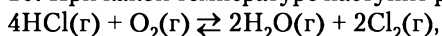
- 1) энтальпия; 2) энтропия; 3) внутренняя энергия; 4) свободная энергия Гиббса; 5) свободная энергия Гельмгольца.

9. Какие из нижеперечисленных реакций могут самопроизвольно протекать при нормальных условиях?

- а)  $2C(r) + O_2(r) = 2CO(r)$ ;  
б)  $CaO(r) + CO_2(r) = CaCO_3(r)$ ;  
в)  $CH_4(r) + 2H_2O(r) = CO_2(r) + 4H_2(r)$ ;  
г)  $N_2(r) + 3H_2(r) = 2NH_3(r)$ ;  
д)  $CH_3OH(ж) = CO(r) + 2H_2(r)$ .

- 1) а, г, д; 2) а, б, г; 3) в, г, д; 4) б, в, г; 5) в, д.

10. При какой температуре наступит равновесие системы:



если  $\Delta_r H = -114,42$  кДж/моль, а  $\Delta_r S = -128,41$  Дж/моль · К?

- 1) 1200 К; 2) 891 К; 3) 995 К; 4) 1150 К; 5) 1320 К.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (2).

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

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

где  $Q$  — теплота, имеющая положительное значение, если подводится к системе;  $\Delta U$  — изменение внутренней энергии системы;  $W$  — работа, имеющая положительное значение, если совершается против действия внешних сил.

Отсюда изменение внутренней энергии системы будет равно

$$\Delta U = Q - W = 285 - 168 = +117 \text{ кДж.}$$

Следовательно, внутренняя энергия системы возрастет.

### 2. Правильный ответ (1).

При постоянном давлении единственным видом работы в системе (если на нее не действуют другие силы) является работа расширения и первый закон термодинамики приобретает следующий вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \text{ или } Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

где  $Q_p$  — теплота, выделяемая или поглощаемая системой;  $\Delta U$  — изменение внутренней энергии системы;  $p$  — давление в системе;  $\Delta V$  — изменение объема системы.

В термодинамике вводятся несколько характеристических функций, описывающих состояние системы, одна из которых, называемая энтальпией (обозначается  $H$ , размерность — кДж/моль), представляет собой сумму внутренней энергии системы и произведения объема вещества на внешнее давление:

$$H = U + pV.$$

Подставив это выражение в предыдущее, получим

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

Отсюда изменение энтальпии системы характеризует тепловой эффект реакции.

### 3. Правильный ответ (3).

Процессы перехода твердого тела в жидкость (плавление) или газ (сублимация), жидкости в газ (испарение), вещества из кристаллического состояния в аморфное (менее устойчивой модификации в более устойчивую) являются эндотермическими, т.е. проходят с поглощением тепла. Обратные процессы: кристаллизации, конденсации, перехода вещества из аморфного в кристаллическое состояние — протекают экзотермически, т.е. с выделением тепла.

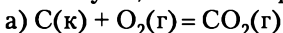
Следовательно, в данном примере с выделением тепла происходят процессы перехода сурьмы из аморфного состояния в кристаллическое и конденсации паров воды.

### 4. Правильный ответ (3).

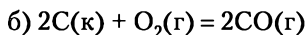
Расчет теплового эффекта реакций проводят по закону Гесса с использованием стандартных теплот (энтальпий) образования веществ ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), которые можно найти в соответствующей таблице.

$$\Delta_p H = \sum i \Delta_f H_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f H_{\text{исх}}$$

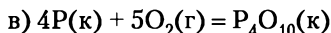
С учетом того, что стандартные теплоты образования простых веществ приняты равными нулю, тепловой эффект приведенных в задании реакций будет:



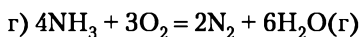
$$\Delta_p H_{298}^0 = \Delta_f H_{\text{CO}_2, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{C}, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2, 298}^0 = -393 - 0 - 0 = -393 \text{ кДж/моль};$$



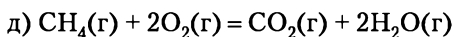
$$\Delta_p H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{CO,298}^0 - 2\Delta_f H_{C,298}^0 - \Delta_f H_{O_2,298}^0 = 2 \cdot (-110) - 2 \cdot 0 - 0 = -220 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_p H_{298}^0 = \Delta_f H_{P_4O_{10},298}^0 - 4\Delta_f H_{P,298}^0 - 5\Delta_f H_{O_2,298}^0 = -2984 - 0 - 0 = -2984 \text{ кДж/моль};$$



$$\begin{aligned} \Delta_p H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{N_2,298}^0 + 6\Delta_f H_{H_2O,298}^0 - 4\Delta_f H_{NH_3,298}^0 - 3\Delta_f H_{O_2,298}^0 = \\ &= 2 \cdot 0 + 6 \cdot (-242) - 4 \cdot (-46) - 3 \cdot 0 = -1268 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_p H_{298}^0 &= \Delta_f H_{CO_2,298}^0 + 2\Delta_f H_{H_2O,298}^0 - \Delta_f H_{CH_4,298}^0 - 2\Delta_f H_{O_2,298}^0 = \\ &= -393 + 2 \cdot (-242) - (-75) - 2 \cdot 0 = -802 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

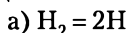
Исходя из проведенных расчетов, наибольшее количество тепла выделяется при сгорании фосфора согласно реакции  $4P(\Gamma) + 5O_2(\Gamma) = P_4O_{10}(\Gamma)$ .

### 5. Правильный ответ (1).

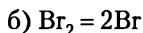
Так как изменение энтальпии в химической реакции происходит за счет разрушения одних и образования других химических связей, то по величине энтальпии реакции диссоциации какого-либо вещества возможно провести расчет прочности (энергии) связи между отдельными элементами. Для расчета применяют закон Гесса с использованием теплот (энтальпий) образования веществ ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), которые можно найти в соответствующей таблице:

$$\Delta_p H = \sum_i \Delta_f H_{\text{прод}} - \sum_j \Delta_f H_{\text{исх}}.$$

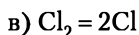
С учетом того что стандартные теплоты образования простых веществ приняты равными нулю, тепловой эффект при разрушении приведенных в задании связей будет:



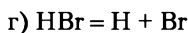
$$\Delta_p H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{H,298}^0 - \Delta_f H_{H_2,298}^0 = 2 \cdot 218 - 0 = 436 \text{ кДж/моль};$$



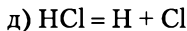
$$\Delta_p H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{Br,298}^0 - \Delta_f H_{Br_2,298}^0 = 2 \cdot 112 - 0 = 224 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_p H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{Cl,298}^0 - \Delta_f H_{Cl_2,298}^0 = 2122 - 0 = 244 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_p H_{298}^0 = \Delta_f H_{H,298}^0 + \Delta_f H_{Br,298}^0 - \Delta_f H_{HBr,298}^0 = 218 + 112 - (-36) = 366 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_p H_{298}^0 = \Delta_f H_{H,298}^0 + \Delta_f H_{Cl,298}^0 - \Delta_f H_{HCl,298}^0 = 218 + 122 - (-92) = 432 \text{ кДж/моль}.$$

Исходя из проведенных расчетов, наиболее прочная связь с энергией в 436 кДж/моль наблюдается в молекуле водорода (H—H).

### 6. Правильный ответ (2).

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, называемая энтропией ( $S$ ). Связь энтропии с числом микросостояний системы (положение микрочастиц в пространстве, их энергия, скорость и направление движения частиц и т.д.), т.е. с термодинамической вероятностью ее существования ( $W$ ),



описывается уравнением Больцмана  $S = k \ln W$  (где  $k$  — константа Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град).

Размерность энтропии — Дж/моль · К; она характеризует направление протекания самопроизвольных процессов в системе. Самопроизвольно могут протекать процессы только с увеличением энтропии ( $S > 0$ ), т.е. с уменьшением упорядоченности системы.

### 7. Правильный ответ (3).

Энтропия системы, т.е. степень ее неупорядоченности, увеличивается в следующих случаях: а) при переходе вещества из твердого состояния в жидкое и далее в газообразное; б) при переходе вещества из кристаллического состояния в аморфное; в) если в результате реакции возрастает количество молей газообразных веществ.

Поэтому при сублимации (возгонке) иода, т.е. при переводе его из твердого состояния в газообразное, энтропия значительно возрастет. При переходе белого олова, имеющего кристаллическую структуру, в серое с аморфной структурой энтропия также возрастает. При замерзании воды происходит процесс ее перехода из жидкого в твердое более упорядоченное состояние, поэтому в данном случае энтропия уменьшается. В результате реакции  $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г})$  из 2 молей СО и 1 моля  $\text{O}_2$  (всего 3 моля) образуется 2 моля  $\text{CO}_2$ , т.е. количество молей вещества в результате реакции уменьшается и, следовательно, энтропия системы уменьшается. В реакции  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$  из 1 моля  $\text{CH}_4$  и 1 моля  $\text{H}_2\text{O}$  (всего 2 моля) образуются 1 моль СО и 3 моля  $\text{H}_2$  (всего 4 моля), следовательно, энтропия в результате этой реакции увеличивается.

### 8. Правильный ответ (4).

Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов — стремление к объединению, упорядоченности и стремление к разъединению, усилению беспорядка, не могут по отдельности быть критериями самопроизвольного протекания химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов ( $T$  и  $p = \text{const}$ ) их объединяет функция, называемая свободной энергией Гиббса ( $\Delta G$ ), равная

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

Эта функция является критерием возможности самопроизвольного протекания химической реакции. Реакция может протекать самопроизвольно только при уменьшении свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ).

### 9. Правильный ответ (2).

Для ответа на поставленный вопрос необходимо рассчитать изменение свободной энергии Гиббса в этих реакциях, и если она меньше нуля ( $\Delta G < 0$ ), то реакции при данной температуре протекают самопроизвольно. Расчет проводят по уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Для этого необходимо предварительно рассчитать по уравнению Гесса величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

а)  $2\text{C}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$

$$\Delta_p H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{\text{CO}, 298}^0 - 2\Delta_f H_{\text{C}, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2, 298}^0 = 2 \cdot (-110) - 2 \cdot 0 - 0 = -220 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = 2S_{\text{CO}, 298}^0 - 2S_{\text{C}, 298}^0 - S_{\text{O}_2, 298}^0 = 2 \cdot 198 - 2 \cdot 6 - 205 = 179 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

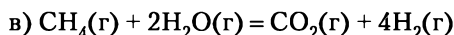
$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T\Delta_p S_{298}^0 = -220 - 298 \cdot (179 \cdot 10^{-3}) = -273 \text{ кДж/моль};$$

б)  $\text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{т})$

$$\begin{aligned} \Delta_p H_{298}^0 &= \Delta_f H_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CaO}, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CO}_2, 298}^0 = -1207 - (-636) - (-394) = \\ &= -177 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = S_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - S_{\text{CaO}, 298}^0 - S_{\text{CO}_2, 298}^0 = 93 - 40 - 214 = -161 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

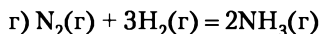
$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T \Delta_p S_{298}^0 = -177 - 298 \cdot (-161 \cdot 10^{-3}) = -129 \text{ кДж/моль};$$



$$\begin{aligned} \Delta_p H_{298}^0 &= \Delta_f H_{\text{CO}_2, 298}^0 + 4\Delta_f H_{\text{H}_2, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CH}_4, 298}^0 - 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}, 298}^0 = \\ &= -394 + 4 \cdot 0 - (-75) - 2 \cdot (-242) = 165 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_p S_{298}^0 &= S_{\text{CO}_2, 298}^0 + 4 \cdot S_{\text{H}_2, 298}^0 - S_{\text{CH}_4, 298}^0 - 2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}, 298}^0 = \\ &= 214 + 4 \cdot 130 - 186 - 2 \cdot 189 = 170 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \end{aligned}$$

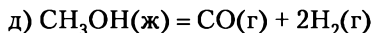
$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T \Delta_p S_{298}^0 = 165 - 298 \cdot (170 \cdot 10^{-3}) = 114 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta_p H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{\text{NH}_3, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{N}_2, 298}^0 - 3\Delta_f H_{\text{H}_2, 298}^0 = 2 \cdot (-46) - 0 - 3 \cdot 0 = -92 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = 2S_{\text{NH}_3, 298}^0 - S_{\text{N}_2, 298}^0 - 3S_{\text{H}_2, 298}^0 = 2 \cdot 192 - 192 - 3 \cdot 130 = -198 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T \Delta_p S_{298}^0 = -92 - 298 \cdot (-198 \cdot 10^{-3}) = -33 \text{ кДж/моль};$$

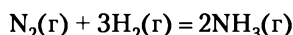
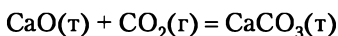
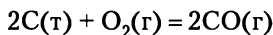


$$\Delta_p H_{298}^0 = \Delta_f H_{\text{CO}, 298}^0 + 2\Delta_f H_{\text{H}_2, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CH}_3\text{OH}, 298}^0 = (-110) + 2 \cdot 0 - (-239) = 129 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = S_{\text{CO}, 298}^0 + 2S_{\text{H}_2, 298}^0 - S_{\text{CH}_3\text{OH}, 298}^0 = 198 + 2 \cdot 130 - 127 = 331 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T \Delta_p S_{298}^0 = 129 - 298 \cdot (331 \cdot 10^{-3}) = 30 \text{ кДж/моль}.$$

Из проведенных расчетов следует, что свободная энергия Гиббса ( $\Delta_p G_{298}^0$ ) меньше нуля для следующих реакций:



Поэтому при нормальных условиях эти реакции могут протекать самопроизвольно.

#### 10. Правильный ответ (2).

Равновесие в системе  $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$  наступит при величине изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta_p G_{298}^0$ ), равной нулю. Поэтому уравнение, связывающее три характеристические функции  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , можно переписать в виде:  $\Delta H - T\Delta S = 0$  и отсюда температура, при которой наступит равновесие в системе, будет равна  $T = \Delta H / \Delta S$ .

$$T = \Delta_p H / \Delta_p S = -114,42 / (-128,41 \cdot 10^{-3}) = 891 \text{ К}.$$

### Примеры решения задач

1. Вычислить при стандартных условиях тепловой эффект  $\Delta H_{298}^0$  реакции:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ .

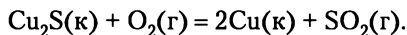
*Решение.* Теплоты образования простых веществ  $\text{H}_2(\text{г})$  и  $\text{Fe}(\text{к})$  равны нулю, поэтому

$$\Delta H_{298}^0 = \sum i \Delta_f H_{\text{прод}}^0 - \sum j \Delta_f H_{\text{исх}}^0 = 3 \Delta_f H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - \Delta_f H_{298}^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т})) = \\ = 3 \cdot (-241,8) - (-822,2) = + 96,8.$$

Процесс эндотермический, так как  $\Delta H_{298}^0 > 0$ .

2. Сколько теплоты выделится при кислородном обжиге 1,00 кг сульфида меди(I), если при этом образуется медь и оксид серы(IV)?

*Решение.* Уравнение реакции:



Рассчитаем тепловой эффект реакции, который при изобарно-изотермических условиях равен изменению энтальпии реакции:

$$\Delta H^0 = \Delta_f H^0(\text{SO}_2) - \Delta_f H^0(\text{Cu}_2\text{S}) = -296,9 - (-82,0) = -214,9 \text{ кДж}.$$

Такое количество теплоты выделится при обжиге 1 моль  $\text{Cu}_2\text{S}$ , т.е. 159,1 г.

В 1,00 кг  $\text{Cu}_2\text{S}$  содержится  $n = 1000/159,1 = 6,29$  моль, следовательно, количество выделившейся теплоты:  $Q = \Delta H^0 n = -214,9 \cdot 6,29 = -1352 \text{ кДж}$ .

3. Вычислите изменение энтропии при стандартных условиях в газообразной системе в результате протекания реакции:  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$ .

*Решение.* Поскольку энтропия является функцией состояния,

$$\Delta S = \sum i S_{\text{прод}} - \sum j S_{\text{исх}}.$$

Для данной реакции:  $\Delta S_{298}^0 = S_{\text{CO}, 298}^0 + 3S_{\text{H}_2, 298}^0 - S_{\text{CH}_4, 298}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}, 298}^0$ ;

$$\Delta S_{298}^0 = 197,5 + 3 \cdot 130,6 - 186,2 - 188,7 = 214,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Энтропия увеличивается, поскольку в результате реакции возрастает число молей газов.

4. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций:  $\text{MeO}(\text{т}) + \text{Ca}(\text{т}) = \text{Me}(\text{т}) + \text{CaO}(\text{к})$ , где Me = Cu, Zn или Fe. Расположите оксиды металлов в порядке уменьшения их окислительной активности.

*Решение.* Воспользуемся наиболее простым способом расчета  $\Delta G_{298}^0$  реакций по энергиям Гиббса образования участников реакции (см. пример 1, б):

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta_f G_{\text{Me}, 298}^0 + \Delta_f G_{\text{CaO}, 298}^0 - \Delta_f G_{\text{MeO}, 298}^0 - \Delta_f G_{\text{Ca}, 298}^0.$$

Поскольку энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю, получим:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta_f G_{\text{CaO}, 298}^0 - \Delta_f G_{\text{MeO}, 298}^0.$$

Подставим конкретные значения.

1) Для реакции  $\text{CuO}(\text{т}) + \text{Ca}(\text{т}) = \text{Cu}(\text{т}) + \text{CaO}(\text{т})$ :  $\Delta G_{298(1)}^0 = -604,2 - (-129,7) = -474,5 \text{ кДж}$ .

2) Для реакции  $\text{ZnO}(\text{т}) + \text{Ca}(\text{т}) = \text{Zn}(\text{т}) + \text{CaO}(\text{т})$ :  $\Delta G_{298(2)}^0 = -604,2 - (-319,0) = -285,2 \text{ кДж}$ .

3) Для реакции  $\text{FeO}(\text{т}) + \text{Ca}(\text{т}) = \text{Fe}(\text{т}) + \text{CaO}(\text{т})$ :  $\Delta G_{298(3)}^0 = -604,2 - (-239,3) = -364,9 \text{ кДж}$ .

Наиболее вероятна та реакция, для которой величина  $\Delta G_{298}^0$  наименьшая. Наиболее вероятна реакция (1), менее вероятна (3) и наименее вероятна (2). Поэтому оксиды следует расположить в порядке уменьшения их окислительной активности следующим образом:  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ . На последнем месте стоит  $\text{CaO}$ , так как для каждой из реакций  $\Delta G_{298}^0 < 0$ , т.е.  $\text{CaO}$  не может окислить ни один из данных металлов.

## Задачи для самостоятельного решения

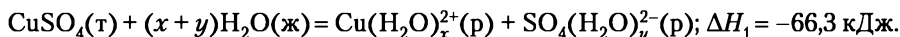
1. Чему равна стандартная энтальпия образования и энергия Гиббса образования простого вещества, находящегося в устойчивом состоянии в стандартных условиях? Почему эти величины для большинства сложных веществ отрицательны?

2. Какое количество теплоты выделится или поглотится при образовании 490 г серной кислоты из триоксида серы и паров воды?

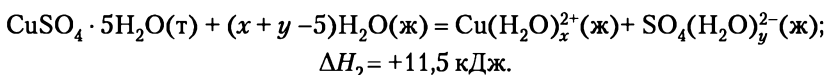
3. Тепловой эффект образования 1 моля двухатомных молекул из элементарных атомов называется энергией химической связи. Рассчитайте энергию химической связи в молекуле хлороводорода  $\text{HCl}(\text{г})$ , исходя из теплоты образования  $\text{HCl}(\text{г})$  и из следующих термохимических уравнений:



4. Термохимическое уравнение растворения сульфата меди:



Термохимическое уравнение растворения пентагидрата сульфата меди:



Определите тепловой эффект реакции дегидратации:



5. Вычислите тепловой эффект реакции гидратации сульфата магния  $\text{MgSO}_4$ , если известно, что при растворении 1,00 кг безводного  $\text{MgSO}_4$  выделяется 705 кДж, а при растворении 1,00 кг гексакристаллогидрата  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  поглощается 64,6 кДж теплоты.

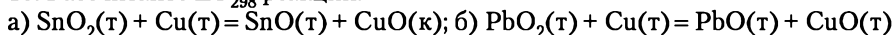
6. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция:  $8\text{Al}(\text{к}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 9\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$ ? Ответ дайте на основании расчетов изменения энергии Гиббса реакции  $\Delta G_{298}^0$  по значениям стандартных теплот образования  $\Delta_f H_{298}^0$  и стандартных энтропий  $S_{298}^0$  веществ, участвующих в реакции.

7. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция:  $2\text{PbO}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{PbO}_2(\text{т})$ ? Ответ дайте на основании расчетов изменения энергии Гиббса реакции  $\Delta G_{298}^0$  по значениям стандартных теплот образования  $\Delta_f H_{298}^0$  и стандартных энтропий  $S_{298}^0$  веществ, участвующих в реакции.

8. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$ ? Ответ дайте на основании расчетов изменения энергии Гиббса реакции  $\Delta G_{298}^0$  по значениям стандартных энергий Гиббса образования  $\Delta_f G_{298}^0$  веществ, участвующих в реакции.

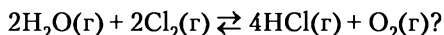
9. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция:  $\text{MgO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ? Ответ дайте на основании расчетов изменения энергии Гиббса реакции  $\Delta G_{298}^0$  по значениям стандартных энергий Гиббса образования  $\Delta_f G_{298}^0$  веществ, участвующих в реакции.

10. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций:



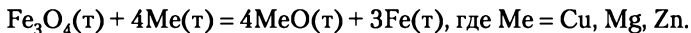
Возможно ли протекание этих реакций при стандартных условиях? Расположите оксиды ( $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ) в порядке усиления их окислительной способности.

11. Можно ли получить кислород в стандартных условиях по реакции:



12. Определите, какие из оксидов:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$  могут быть восстановлены водородом до свободных металлов при 800 К. Почему?

13. Расположите металлы: железо, медь, магний, цинк в порядке возрастания их восстановительной активности на основании расчетов  $\Delta G_{298}^0$  соответствующих реакций:



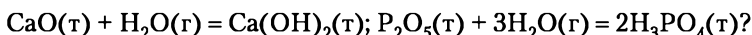
Каким из этих металлов нельзя восстановить железо из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ?

14. При сгорании 7,75 г фосфора в избытке кислорода с образованием оксида фосфора(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  выделилось 188 кДж теплоты. Определите теплоту сгорания фосфора и теплоту образования  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

15. При какой температуре возможно восстановление железа в доменной печи, если процесс протекает по уравнению:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$ .

16. Определите, в какую сторону будет протекать реакция:  $2\text{NO}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  при температуре 500 К.

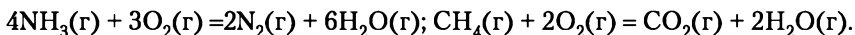
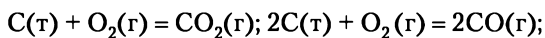
17. Какой из оксидов,  $\text{CaO}$  или  $\text{P}_2\text{O}_5$ , при стандартном состоянии более интенсивно поглощает пары воды в соответствии с реакциями:



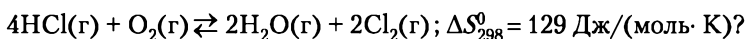
Расчет произведите на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

18. При взаимодействии 10 г натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Какое количество теплоты выделилось, если в результате реакции образовались 200 г гидроксида натрия?

19. Рассчитайте, в результате какой из перечисленных ниже реакций горения веществ выделяется больше теплоты:



20. Возможно ли в стандартных условиях осуществить реакцию:



Величины стандартных теплот образования при 298 К (кДж/моль) равны:

$$\Delta_f H_{\text{HCl}}^0 = -92; \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -242.$$

21. Рассчитайте энергию связи в молекуле  $\text{HCl}$  (т.е. определите тепловой эффект образования) исходя из следующих термохимических уравнений:



22. Определите величину свободной энергии Гиббса реакции  $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$ , протекающей в стандартных условиях. В каком интервале температур возможно самопроизвольное протекание данной реакции?

23. На основе термодинамических расчетов определите, какая из следующих связей:  $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{Br}-\text{Br}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{Br}$ ,  $\text{H}-\text{Cl}$  прочнее. Энтальпии образования атомов  $\text{H}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$  и молекул  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$  соответственно равны +218, +112, +122, -36 и -92 кДж/моль.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

Для решения задач к этой главе воспользуйтесь табл. 6.2.

**Энтальпия (теплота) образования  $\Delta_f H_{298}^0$ , энергия Гиббса образования  $\Delta_f G_{298}^0$  и энтропия  $S_{298}^0$  некоторых веществ**

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/ моль	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/ моль	$S_{298}^0$ , Дж/ (моль · К)	Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/ моль	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/ моль	$S_{298}^0$ , Дж/ (моль · К)
Al (т)	0	0	28,3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,8	-120,4	109,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1676,0	-1582,0	50,9	HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,1	-80,8	156,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1270,4	-1191,3	53,8	H <sub>2</sub> S(г)	-20,2	-33,8	205,7
C(т)	0	0	5,7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814,0	-690,1	156,9
CH <sub>4</sub> (г)	-74,8	-50,8	186,0	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (к)	-1279,1	-1119,2	110,5
CH <sub>3</sub> OH(ж)	-238,6	-166,3	126,8	KNO <sub>2</sub> (к)	-370,3	-281,6	117,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,8	209,0	200,8	KNO <sub>3</sub> (к)	-493,2	-393,1	132,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-234,8	-168,0	281,4	Mg(к)	0	0	32,7
Ca(т)	0	0	41,6	MgCO <sub>3</sub> (к)	-1095,9	-1012,2	65,1
CaCO <sub>3</sub> (т)	-1206	-1129	92,9	MgO(т)	-601,5	-569,3	27,1
CaO (т)	-635,1	-604,2	38,1	MgSO <sub>4</sub> (к)	-1287,4	-1173,3	91,6
Ca(OH) <sub>2</sub> (т)	-985,1	-897,5	83,4	MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O(к)	-3090	-2635	338,1
Cl <sub>2</sub> (г)	0	0	223,0	NO(г)	90,3	86,6	210,6
CO (г)	-110,5	-137,1	197,5	NO <sub>2</sub> (г)	33,9	51,5	240,2
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	-393,5	213,6	Ni(т)	0	0	29,9
Cu (т)	0	0	33,2	NiO(т)	-239,7	-211,6	38,0
CuO (т)	-162,0	-129,7	42,6	O <sub>2</sub> (г)	0	0	205,0
CuS(т)	-54,1	-53,58	66,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т)	-1507,2	-1371,7	140,3
Cu <sub>2</sub> S(т)	-82,0	-86,3	120,9	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (т)	-2984,0	-2697,6	228,9
CuSO <sub>4</sub> (т)	-770,9	-661,8	109,2	Pb(т)	0	0	64,8
Fe(т)	0	0	27,2	PbO(т)	-217,6	-188,2	68,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-822,2	-740,3	87,5	PbO <sub>2</sub> (т)	-276,6	-217,6	71,9
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т)	-1117,1	-1014,2	146,2	S(т)	0	0	31,9
FeO(т)	-264,9	-239,3	49,9	SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	-300,2	248,1
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130,6	SO <sub>3</sub> (г)	-395,2	-370,4	256,2
HBr(г)	-36,4	-53,4	198,6	SnO(т)	-286,0	-256,9	56,5
HCl(г)	-92,3	-95,3	186,8	SnO <sub>2</sub> (т)	-580,7	-519,8	52,3
HI(г)	26,6	1,78	206,5	Zn(т)	0	0	41,6
H <sub>2</sub> O(г)	-241,8	-228,6	188,7	ZnO(т)	-348,1	-319,0	43,5
H <sub>2</sub> O(ж)	-285,8	-237,2	70,1				

## Глава 7

# КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Раздел химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций, называется **химической кинетикой**.

**Скорость гомогенных химических реакций.** В гомогенных системах столкновения между реагирующими молекулами происходят во всем объеме системы, поэтому скорость реакции относят к единице объема. Под средней скоростью гомогенной реакции понимают изменение количества какого-либо вещества, участвующего в реакции, за единицу времени в единице объема. Для произвольной реакции  $aA + bB = dD + eE$  среднюю скорость процесса можно определить по любому веществу, участвующему в реакции:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda_i \cdot V} \left| \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} \right|,$$

где  $\Delta n_i$  — изменение количества одного из участвующих в реакции веществ, моль;  $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$  — промежуток времени, за который произошло это изменение, с;  $\lambda_i$  — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции для данного вещества ( $a, b, d, e$ );  $V$  — объем системы,  $\text{дм}^3$  (л) или  $\text{м}^3$ .

Изменение количества вещества в единице объема есть изменение молярной концентрации  $\Delta C_i$ :

$$\Delta C_i = \frac{\Delta n_i}{V},$$

поэтому

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda_i} \left| \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} \right|.$$

Средняя скорость гомогенной реакции есть изменение концентрации какого-либо вещества, участвующего в реакции, за единицу времени. Размерность ее —  $\text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$  или  $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ . Средняя скорость определяется за определенный промежуток времени. При его уменьшении ( $\Delta \tau \rightarrow 0$ ) отношение  $\frac{\Delta C_i}{\Delta \tau}$  превращается в производную концентрации по времени  $\frac{dC_i}{d\tau}$ , определяющую значение скорости в данный момент. Это мгновенная, или *истинная, скорость реакции*:

$$v = \frac{1}{\lambda_i} \left| \frac{dC_i}{d\tau} \right|$$

**Закон действующих масс.** Необходимым условием для осуществления химической реакции и взаимодействия является соударение молекул реа-



гирующих веществ. Соударение молекул происходят тем чаще, чем больше их количество в единице объема, т.е. чем больше их концентрация.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ была сформулирована в 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге и независимо от них — русским ученым Н. Н. Бекетовым в 1875 г. и получила название **закона действующих (действия) масс**, который стал основным законом формальной химической кинетики: *при постоянной температуре скорость протекающих в одну стадию элементарных реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, показателями которых являются стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции*. Этот закон строго выполняется только для гомогенных реакций, протекающих в разбавленных растворах, или при взаимодействии газов, близких по свойствам к идеальным, т.е. находящихся при низком давлении.

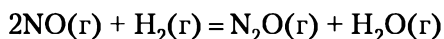
Физический смысл **константы скорости химической реакции** ( $k$ ) заключается в том, что она численно равна скорости реакции ( $v = k$ ) при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л. Ее вычисляют из опытных данных при помощи кинетических уравнений.

В общем виде для реакции:  $aA + bB = dD + eE$  закон действующих масс выражается соотношением

$$v = kC_{(A)}^a C_{(B)}^b,$$

где  $v$  — скорость реакции;  $C_{(A)}, C_{(B)}$  — концентрации веществ А и В;  $a, b$  — стехиометрические коэффициенты;  $k$  — константа скорости реакции.

Например, для реакции:



$$v = kC_{(\text{NO})}^2 C_{(\text{H}_2)}.$$

При концентрациях реагентов  $C_{(A)} = C_{(B)} = 1$  моль/л очевидно, что  $v = k$ , т.е. *константа скорости реакции равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ*. Константа скорости реакции зависит от температуры, природы реагирующих веществ и катализатора, но не зависит от концентрации.

Вероятность столкновения трех частиц в одной точке невелика, а более трех — пренебрежимо мала. Поэтому большинство реакций происходят с суммой стехиометрических коэффициентов исходных веществ не более трех и все реакции, в которых сумма  $a + b > 3$ , являются неэлементарными, т.е. протекают через ряд последовательных элементарных стадий.

В наиболее общем виде закон действующих масс выражается кинетическим уравнением

$$v = k \cdot C_A^{p_A} \cdot C_B^{p_B}.$$

Показатель степени в кинетическом уравнении называется порядком реакции по данному веществу:  $p_A$  — порядок реакции по веществу А;  $p_B$  — порядок реакции по веществу В. Общий порядок реакции есть сумма

степеней или порядков по всем реагентам:  $p_A + p_B$ . Порядки реакции определяют экспериментально и по результатам судят о механизме их протекания. Порядок реакции может быть целым, дробным, равным нулю. Реакции с порядком выше трех неизвестны. Если реакция протекает через ряд последовательных стадий, то общая скорость определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии.

Например, разложение оксида азота(V) выражается уравнением



Если бы реакция была элементарной, ей соответствовал бы второй порядок:  $v = kC(\text{N}_2\text{O}_5)^2$ . Однако экспериментально установлено, что это реакция первого порядка, потому что описывается кинетическим уравнением:  $v = kC(\text{N}_2\text{O}_5)$ , что объясняется тем, что механизм этой реакции предполагает осуществление в две последовательно протекающие стадии:



из которых первая является наиболее медленной, т.е. лимитирующей. Она и определяет скорость всей реакции и ее порядок.

**Скорость гетерогенных химических реакций.** Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, а не во всем объеме, как гомогенные. Поэтому в гетерогенных реакциях изменение количества реагирующих веществ  $\Delta n_i$  относят не к единице объема системы, как в гомогенных реакциях, а к единице поверхности раздела фаз  $S$ . Средняя скорость гетерогенной реакции за промежуток времени  $\Delta \tau$  определяется выражением:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda_i \cdot S} \left| \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} \right|,$$

а истинная скорость

$$v = \frac{1}{\lambda_i \cdot S} \left| \frac{dn_i}{d\tau} \right|.$$

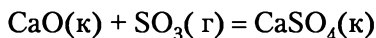
Таким образом, скорость гетерогенных реакций измеряется в моль/(м<sup>2</sup> · с) и от величины поверхности не зависит. Однако при практическом использовании гетерогенных процессов стремятся увеличить поверхность раздела фаз, поскольку производительность реакционного аппарата прямо пропорциональна ее величине.

Гетерогенные реакции всегда многостадийны. В ходе протекания таких реакций можно выделить три основные стадии:

- 1) диффузия молекул вещества подвижной фазы к поверхности раздела фаз;
- 2) химическое взаимодействие на поверхности;
- 3) диффузия продуктов реакции от поверхности. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) ста-

дии. Так как скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации, то такие реакции можно считать реакциями первого порядка.

Если лимитирующей является вторая стадия, т.е. химическое взаимодействие, то для реакции применим закон действующих масс. Поскольку количество частиц кристаллического вещества на единице поверхности постоянно, концентрацию кристаллического вещества следует считать также постоянной. Она учитывается в константе скорости, но не входит в выражение закона действующих масс. Например, для реакции



получим  $v = kC_{(\text{SO}_3)}$ .

Концентрация твердого вещества не влияет на скорость гетерогенной реакции и в выражение закона действующих масс не входит.

**Зависимость скорости реакции от температуры.** Константа скорости реакции и, следовательно, скорость реакции интенсивно возрастают с увеличением температуры. Зависимость скорости реакции от температуры приближенно отражает **правило Вант-Гоффа**: *для большинства реакций повышение температуры на каждые 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2–4 раза*:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v_1$  и  $k_1$  — скорость и константа скорости реакции при температуре  $T_1$ ;  $v_2$  и  $k_2$  — скорость и константа скорости реакции при температуре  $T_2$ ;  $\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции.

Величина температурного коэффициента  $\gamma$  каждой реакции принимает определенное значение и обычно находится в интервале от 2 до 4. Если  $T_2 - T_1 = 10$ , то  $\gamma = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$ .

Так как скорость реакции обратно пропорциональна времени ее протекания, правило Вант-Гоффа можно записать через соотношение времени протекания реакций:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — время протекания реакции при температурах, соответственно,  $T_1$  и  $T_2$ .

*Правило Вант-Гоффа применимо лишь для ограниченного числа реакций и в узком диапазоне температур.* При увеличении температуры скорость реакции возрастает значительно более интенсивно, чем увеличение числа соударений молекул. Это объяснила теория активных соударений Аррениуса (1889).

Не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию новых молекул продуктов реакций, поскольку необходимо

сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если энергия сталкивающихся молекул недостаточна, то столкновение будет неэффективным и образования новых молекул не произойдет. *Избыточная энергия (по сравнению со средней энергией при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию, называется энергией активации данной реакции,  $E_a$* . Активных молекул немного, но с увеличением температуры их доля резко возрастает, что приводит к интенсивному увеличению скорости реакции. Переходное состояние, в котором молекулы находятся в контакте, и между ними возникает химическое взаимодействие, называется **активированным комплексом**. Ход любой реакции можно представить схемой: исходные вещества  $\rightarrow$  активированный комплекс (переходное состояние)  $\rightarrow$  продукты реакции.

Количественно зависимость скорости реакции (или константы ее скорости) от температуры выражается уравнением Аррениуса:

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

где  $k$  — константа скорости химической реакции;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, учитывающий долю результативных столкновений молекул в данной реакции;  $e = 2,718$  — основание натурального логарифма;  $T$  — абсолютная температура, К;  $R = 8,314$  Дж/(моль  $\cdot$  К) — универсальная газовая постоянная;  $E_a$  — энергия активации химической реакции, Дж/моль.

Из уравнения Аррениуса следует, что с *ростом температуры константа скорости, а следовательно, и скорость химической реакции увеличиваются экспоненциально*.

Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ.

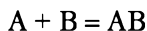
Для определения  $E_a$  и  $A$  достаточно измерить скорость реакции при двух значениях температуры, представить уравнение Аррениуса в логарифмической форме для значений температуры  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln v_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}, \quad \ln v_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

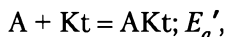
и решить систему из этих двух уравнений с двумя неизвестными,  $E_a$  и  $A$ .

**Катализ и катализаторы.** Катализом называют селективное увеличение скорости реакции под действием катализаторов. **Катализатор** — это *вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, принимая участие в промежуточных процессах, регенерируется в ходе реакции и не входит в состав конечных продуктов*.

Вещество, замедляющее химическую реакцию, называют **ингибитором**. При катализе изменяется механизм протекания реакции. Пусть некоторая реакция



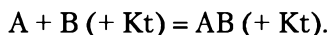
имеет весьма высокую энергию активации  $E_a$  и поэтому протекает медленно. Катализатор  $Kt$  и одно из исходных веществ, например  $A$ , образуют промежуточное соединение  $AKt$ :



которое реагирует с другим исходным веществом В с образованием продуктов реакции и регенерацией катализатора:



Энергии активации для каждой стадии меньше, чем для реакции в отсутствии катализатора ( $E_a' < E_a$  и  $E_a'' < E_a$ ), поэтому скорость реакции



резко возрастает. Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции ( $A + B \rightarrow \dots$ ) за счет образования промежуточного соединения ( $ABK^*$ ), как показано на рис. 7.1. В активированном комплексе происходит перераспределение электронной плотности между атомами: старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены; новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования этого комплекса невелико:  $10^{-11}$ — $10^{-14}$  с. При его диссоциации образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества.

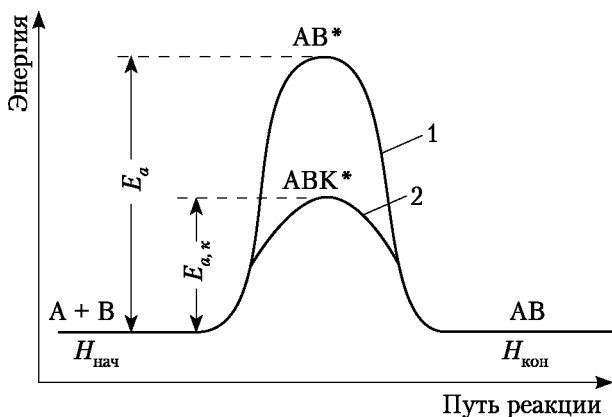


Рис. 7.1. Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции  $A + B = AB$

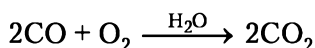
Активированный комплекс с участием катализатора  $ABK^*$  имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализатора  $AB^*$ , поэтому энергия активации каталитической реакции  $E_{a,к}$  меньше энергии активации некаталитической реакции  $E_a$ . Уменьшение энергии активации приводит к увеличению числа частиц, способных вступить в реакцию, что и увеличивает их скорости. Так, например, снижение энергии активации ( $E_a$ ) при комнатной температуре всего на 10 кДж приводит к изменению скорости реакции в 53 раза.

Каталитические процессы по фазовому состоянию подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

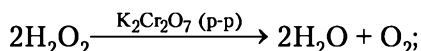
При **гомогенном катализе** реагенты и катализатор составляют одну фазу (вещества находятся в одном агрегатном состоянии — газовом или жидком), при **гетерогенном катализе** — разные фазы (вещества находятся в различных агрегатных состояниях). Газо- и жидкофазные каталитические процессы протекают, как правило, по цепному или молекулярному механизму.

К наиболее распространенным катализаторам относятся: платина (Pt), палладий (Pd), железо (Fe), никель (Ni), оксиды: меди(II) (CuO), ванадия(V) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), рутения(IV) (RuO<sub>2</sub>), цинка (ZnO), кремния (SiO<sub>2</sub>), алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), алюмосиликаты и кристаллические цеолиты — по формульному составу аналоги глины (Na<sub>2</sub>O · nSiO<sub>2</sub> · mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O). До 90% практически важных химических реакций в промышленности являются каталитическими. Например:

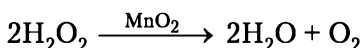
а) **гомогенные каталитические реакции**. Окисление оксида углерода (CO) кислородом (O<sub>2</sub>) ускоряется в присутствии паров воды (H<sub>2</sub>O):



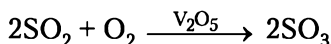
Разложение водного раствора пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) катализируется водным раствором дихромата калия (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>):



б) **гетерогенные каталитические реакции**. Например, реакция разложения водного раствора пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) значительно ускоряется в присутствии твердого диоксида марганца(IV) (MnO<sub>2</sub>):



В промышленных условиях окисление диоксида серы (SO<sub>2</sub>) кислородом (O<sub>2</sub>) до сульфотриоксида SO<sub>3</sub> осуществляется в присутствии катализатора — оксида ванадия(V) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):



Механизм гетерогенного катализа здесь складывается из пяти стадий:

- 1) диффузия реагентов к катализатору;
- 2) их адсорбция на поверхности катализатора, в результате которой происходят изменения в электронном строении и уменьшается прочность химических связей, т.е. снижается активационный барьер;
- 3) реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция продуктов;
- 5) диффузия их в объем реактора.

Ускорение процесса при гетерогенном катализе объясняется образованием активированного комплекса. Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев можно, добавляя в реакционную среду ингибиторы (явление «отрицательного катализа»). Эффективность влияния добавок определяется природой реагентов и условиями протека-

ния процесса. Количество добавляемого в реакционную среду ингибитора колеблется в весьма широких пределах.

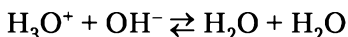
С помощью катализа возможно осуществление реакции в таких условиях, в которых без катализатора реакция практически нереализуема из-за низкой скорости. Катализаторы должны обладать свойством **селективности**, т.е. направлять процесс к преимущественному образованию требуемого целевого продукта (из ряда возможных).

**Понятие о механизмах химических реакций.** В подавляющем большинстве химических реакций реакция протекает в несколько элементарных стадий с образованием промежуточных продуктов. Промежуточные продукты (интермедиаты) — это вещества, которые образуются в одних элементарных стадиях химического превращения и расходуются в других элементарных стадиях этого же превращения. Совокупность выявленных экспериментально элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется **механизмом реакции**.

### Наиболее распространенные механизмы химических реакций

*Ионный механизм* (реакций в растворах электролитов) подробно см. в гл. 8.

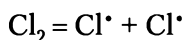
Вероятность образования ионов в газовой фазе пренебрежимо мала, за исключением реакций, протекающих при очень высокой температуре. Например, в водных растворах реакция нейтрализации:



протекает почти мгновенно (константа скорости  $k = 14 \cdot 10^{11}$ ). Реакции образования в растворах малорастворимых солей, в которых происходит соединение катионов и анионов, чаще всего протекают быстро (например,  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ ).

Растворитель, кроме «механического» воздействия на химический процесс (согласно правилу алхимиков «вещества не реагируют, если они не в растворах») может взаимодействовать с реагентами и с продуктами реакции — подавлять или усиливать диссоциацию молекул, изменять химические формы веществ. В результате растворитель может изменять скорость реакции, увеличивая ее или уменьшая.

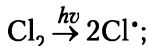
*Радикальный механизм.* Радикалами называют свободные атомы, молекулы или ионы, имеющие нечетное число электронов на *s*- или *p*-орбиталях. Наличие в частице неспаренного *s*- или *p*-электрона обуславливает ее высокую реакционную способность (стремление к образованию химической связи). Поэтому «время жизни» радикалов мало (доли секунды), и они могут участвовать в реакциях только как промежуточные продукты. Радикалы образуются при **гомолитическом разрыве** химической связи, в результате чего каждая из вновь образующихся частиц приобретает по одному неспаренному электрону (обозначено точкой) от связывающей электронной пары:



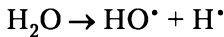


## Радикалы могут образовываться:

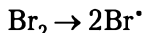
- при поглощении молекулами квантов света:



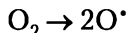
- при действии ионизирующих излучений (УФ и  $\gamma$ -лучей,  $\alpha$ - и  $\beta$ -радиации), например:



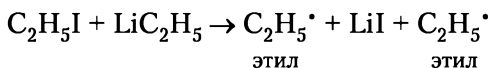
- при нагревании и столкновении с другими радикалами:



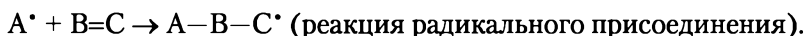
- при действии на некоторые вещества электрического разряда:



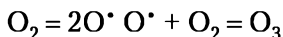
- при химическом взаимодействии молекул:



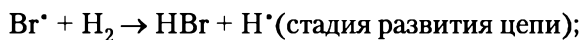
Свободные радикалы, соударяясь с другими молекулами, реализуют свою потенциальную возможность образования химической связи. В этом случае наряду с образованием новой молекулы генерируются новые радикалы:



Реакции, протекающие по радикальному механизму, могут быть нецепными и цепными. К **нецепным процессам** относят реакции, в механизме которых нет стадии регенерации радикалов, например реакция образования озона:

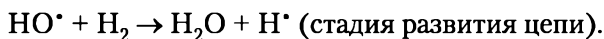
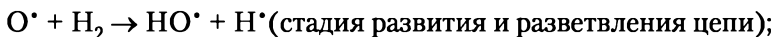
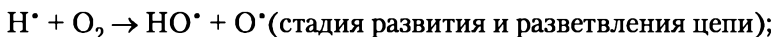
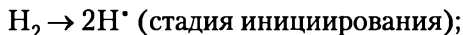


Если в механизме реакции существует одна или несколько стадий регенерации радикала, то такой механизм называют **цепным процессом**. Примером является реакция брома с водородом:



В рассматриваемой реакции на стадиях развития и продолжения цепи вместе с молекулой продукта образуется по одному радикалу ( $H^{\bullet}$  или  $Br^{\bullet}$ ),

ровно столько же, сколько радикалов расходуется на последующей стадии. Такой цепной процесс называется **неразветвленным**. В реакции взаимодействия атомов кислорода с водородом две-три стадии развития цепи протекают с размножением числа радикалов:



Скорость разветвленной цепной реакции быстро нарастает с размножением свободных радикалов. Взрывного характера реакции можно избежать, если создать такие условия, когда стадии обрыва цепи протекают чаще, чем стадии разветвления, и избыточные радикалы не образуются. Изменяя состав реакционной смеси, температуру и форму реактора, можно управлять реакциями с разветвленным цепным механизмом. Например, в газосварочной горелке за счет уноса свободных радикалов с потоком продуктов из зоны реакции взаимодействие водорода с кислородом протекает без взрыва.

**Химическое равновесие.** Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях и не доходят до конца. *Для этих реакций характерно состояние динамического химического равновесия, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.* При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными и называются *равновесными концентрациями* (обозначаются в квадратных скобках). В случае взаимодействия газов равновесные концентрации могут быть заменены равновесными парциальными давлениями; подробно это понятие рассматривается в гл. 7.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия** ( $K_p$ ), математическое выражение которой приводится в законе действующих масс.

Для реакции  $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + d\text{D}$  константа равновесия равна

$$K_p = k_1/k_2 = ([\text{C}]^p[\text{D}]^d)/([\text{A}]^m[\text{B}]^n)$$

или для газов

$$K_p = (p_{p,\text{C}}^p p_{p,\text{D}}^d)/(p_{p,\text{A}}^m p_{p,\text{B}}^n),$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; в квадратных скобках указаны равновесные концентрации веществ (A, B, C и D);  $p_p$  — равновесные парциальные давления соответствующих газов (A, B, C и D).

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их

стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре, является величиной постоянной (названной константой равновесия  $K_p$ ).

В выражение константы равновесия входят только концентрации газов и растворенных веществ, а концентрации твердых веществ не входят. Чем больше значение константы равновесия, тем больше выход продуктов реакции. Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

**Пример 7.1.** Напишите выражение константы равновесия реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота, если константа равновесия равна 0,1 и равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л.

*Решение.* Имеем

$$K_p = [NH_3]^2 / ([N_2][H_2]^3),$$

или

$$K_p = p_{p, NH_3}^2 / (p_{p, N_2} p_{p, H_2}^3).$$

Для определения равновесной концентрации азота подставим имеющиеся данные в выражение константы равновесия и получим

$$0,1 = 0,08^2 / ([N_2] \cdot 0,2^3).$$

Отсюда равновесная концентрация азота будет равна

$$[N_2] = 0,0064 / (0,1 \cdot 0,008) = 8 \text{ моль/л.}$$

Согласно уравнению реакции для получения 2 молей  $NH_3$  необходим 1 моль  $N_2$ , соответственно для получения 0,08 молей  $NH_3$  потребуется 0,04 моля  $N_2$ . Таким образом, исходная концентрация азота была равна

$$c_{N_2} = 8 + 0,04 = 8,04 \text{ моль/л.}$$

Смещение химического равновесия определяется принципом Ле Шателье — Брауна: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменяются концентрации веществ, температура или давление в реакционной системе), то оно способствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая уменьшает это воздействие.*

Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.

**Пример 7.2.** В какую сторону сместится равновесие реакции получения водорода ( $H_2$ ) конверсией метана ( $CH_4$ ):  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ , если увеличить концентрацию метана?

*Решение.* Увеличение концентрации  $CH_4$  приведет к ускорению прямой реакции, а следовательно, к увеличению концентраций продуктов реакции — оксида углерода (CO) и водорода ( $H_2$ ) и к уменьшению концентрации водяного пара ( $H_2O$ ). Таким образом, равновесие реакции сдвинется вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молей газообразных веществ). Если реакция протекает без изменения объема или числа молей веществ, то изменение давления не влияет на состояние ее равновесия.

**Температура.** Как известно, при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа). Более точным является уравнение Аррениуса (1889), устанавливающее зависимость константы скорости реакции  $k$  от температуры  $T$ :

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

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции, и пропорциональный общему числу столкновений в системе;  $R$  — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · К = 0,082 л · атм/моль · К);  $E_a$  — энергия активации, т.е. та минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы.

Рассмотрим график (рис. 7.2), помня, что чем меньше значение  $E_a$ , тем больше скорость реакции. Согласно уравнению Аррениуса тангенс угла наклона прямой в координатах  $\ln k - 1/T$  равен  $E_a/4,575$ . А чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции. По экспериментально определенным значениям константы скорости при разных температурах строят график зависимости  $\ln k$  от обратного значения абсолютной температуры  $1/T$ . Формулу для вычисления энергии активации можно получить, если записать уравнение Аррениуса два раза — для температур  $T_1$  и  $T_2$  и разделить второе уравнение на первое, а затем прологарифмировать. После проведенных преобразований получается формула

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — время реакции.

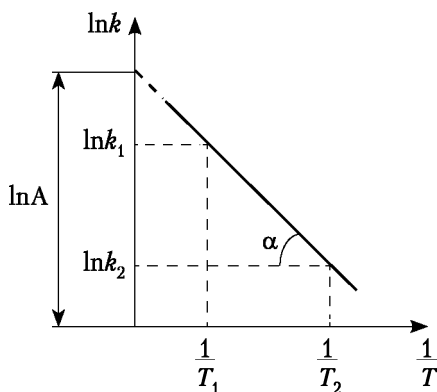


Рис. 7.2. График для определения энергии активации процесса

Из уравнения Аррениуса следует, что предэкспоненциальный множитель равен константе скорости реакции при величине энергии активации, равной нулю ( $E_a = 0$ ). При такой величине энергии активации можно было бы предположить, что каждое столкновение частиц должно приводить к химической реакции. Однако, как показал опыт, этого не происходит.

Имеется еще одно условие протекания реакций — ориентация молекул. Численное значение предэкспоненциального множителя и энергии активации определяют графически — соответственно по начальной ординате и углу наклона прямой линии, представляющей опытные данные в координатах  $\ln k - 1/T$  в соответствии с графиком (см. рис. 7.2). По экспериментально определенным значениям константы скорости при разных температурах строят график зависимости  $\ln k$  от обратного значения абсолютной температуры  $1/T$ .

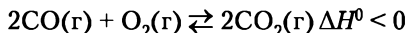
Энергию активации определяют по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{E_a}{R},$$

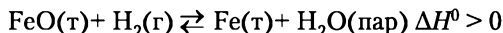
а предэкспоненциальный множитель  $A$  — по отрезку, отсекаемому прямой к оси ординат, при  $\frac{1}{T} = 0$ . Катализаторы не влияют на положение равновесия, способствуя более быстрому его достижению. Катализатор пропорционально увеличивает скорости прямой и обратной реакций, не изменяя константы равновесия и не влияя на положение равновесия.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Укажите, сместится ли химическое равновесие следующей реакции и в какую сторону: а) при повышении давления и б) при повышении температуры:



2. Укажите, сместится ли равновесие реакции и в какую сторону: а) при повышении давления и б) при повышении температуры:



3. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры от 20 до 50°C, если температурный коэффициент  $\gamma$  равен двум?

4. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры от 20 до 50°C скорость реакции увеличилась в 8 раз?

5. Как определяют энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель?

### Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры от 20 до 50°C, если температурный коэффициент  $\gamma$  равен двум?

1) 6; 2) 4; 3) 32; 4) 16; 5) 8.

2. Какое выражение скорости прямой химической реакции справедливо для системы:  $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$ ?

1)  $v = k[\text{HCl}][\text{O}_2]$ ; 2)  $v = k[\text{HCl}]^4$ ; 3)  $v = k \cdot 4[\text{HCl}][\text{O}_2]$ ; 4)  $v = k[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]$ ; 5)  $v = k[\text{O}_2]$ .

3. Во сколько раз возрастет скорость прямой реакции  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$  при увеличении концентрации реагирующих веществ в 2 раза?

- 1) 8; 2) 30; 3) 4; 4) 2; 5) 16.

4. Как и во сколько раз изменится скорость образования  $\text{SO}_2$  по реакции  $\text{S}(\text{т}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{г})$ , если объем реакционного сосуда уменьшить в 3 раза?

- 1) 3; 2) 10; 3) 9; 4) 6; 5) 4.

5. В системе установилось равновесие:  $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г}); \Delta H < 0$ . В какую сторону оно сместится при повышении давления или при понижении температуры:

а) влево; б) равновесие не нарушится; в) вправо?

- 1) а, а; 2) б, в; 3) в, в; 4) а, б; 5) а, в.

6. В системе установилось равновесие:  $\text{C}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г}); \Delta H > 0$ . В какую сторону оно сместится при уменьшении давления или при повышении температуры:

а) влево; б) равновесие не нарушится; в) вправо?

- 1) а, а; 2) б, в; 3) в, в; 4) а, б; 5) а, в.

7. В каком из приведенных уравнений не нарушится равновесие при изменении давления?

- 1)  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ ; 2)  $\text{N}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ ;  
3)  $3\text{Fe}(\text{т}) + 4\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + 4\text{CO}(\text{г})$ ; 4)  $\text{C}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$   
5)  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$ .

8. Какое выражение будет иметь константа равновесия для следующей гетерогенной системы  $\text{C}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$ ?

- 1)  $K_p = \frac{[\text{C}][\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$ ; 2)  $K_p = \frac{[\text{C}][\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$ ; 3)  $K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$ ; 4)  $K_p = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$ ;  
5)  $K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}][\text{CO}_2]}$ .

9. В гомогенной системе  $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют:  $[\text{CO}] = 0,2$  моль/л,  $[\text{Cl}_2] = 0,5$  моль/л и  $[\text{COCl}_2] = 1,0$  моль/л. Чему равны константа равновесия системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ ?

- 1)  $K_p = 10$ ,  $c_{\text{исх}} = 1,5$  и  $1,0$  моль/л; 2)  $K_p = 10$ ,  $c_{\text{исх}} = 1,2$  и  $1,5$  моль/л; 3)  $K_p = 20$ ,  $c_{\text{исх}} = 1,5$  и  $1,4$  моль/л; 4)  $K_p = 20$ ,  $c_{\text{исх}} = 1,2$  и  $1,4$  моль/л; 5)  $K_p = 10$ ,  $c_{\text{исх}} = 1,4$  и  $1,8$  моль/л.

10. За счет чего катализаторы увеличивают скорость химической реакции?

1) За счет увеличения поверхности взаимодействия веществ; 2) изменения температуры в системе; 3) образования промежуточного комплекса с меньшей энергией активации; 4) изменения давления в системе; д) образования газообразных веществ.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (5).

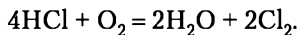
Для ответа на поставленный и аналогичные вопросы следует воспользоваться уравнением Вант-Гоффа, описывающим увеличение скорости реакции при изменении температуры:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{50 - 20}{10}} = 2^3 = 8.$$

Таким образом, при увеличении температуры с 20 до 50°C скорость реакции увеличится в 8 раз.

**2. Правильный ответ (4).**

В соответствии с законом действующих масс для кинетики: скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Поэтому для реакции



выражение скорости реакции будет иметь следующий вид:

$$v = k[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2].$$

**3. Правильный ответ (1).**

Для ответа на поставленный вопрос воспользуемся законом действующих масс для кинетики: скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. В конкретном случае скорость прямой реакции, протекающей по уравнению  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ , в зависимости от концентраций реагирующих веществ описывается следующим образом:

$$v_1 = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

При увеличении концентрации реагирующих веществ в 2 раза скорость прямой реакции станет равна

$$v_2 = k [2\text{NO}]^2 [2\text{O}_2] = 2^2 \cdot 2k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = 8v_1,$$

т.е. возрастет в 8 раз.

**4. Правильный ответ (1).**

Для ответа на поставленный и аналогичные вопросы воспользуемся законом действующих масс для кинетики: скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Причем в выражение скорости реакции входят только концентрации газов и растворенных соединений, а твердых веществ не входят. В конкретном случае для реакции  $\text{S(т)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2$  скорость образования  $\text{SO}_2$  в зависимости от концентраций реагирующих веществ описывается следующим образом:

$$v_1 = k[\text{O}_2].$$

При уменьшении объема сосуда в 3 раза концентрация кислорода также увеличится в три раза и поэтому скорость прямой реакции в этом случае станет равна

$$v_2 = k[3\text{O}_2] = 3k[\text{O}_2] = 3v_1.$$

т.е. возрастет в 3 раза.

**5. Правильный ответ (3).**

Для ответа на вопрос, в какую сторону при увеличении давления и понижении температуры сместится равновесие реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ , воспользуемся принципом Ле Шателье.

При увеличении давления (для газов) равновесие смещается в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема смеси газов, т.е. к образованию меньшего числа молей. Так как в приведенном уравнении 2 моля  $\text{CO}$  реагируют с 1 молем  $\text{O}_2$ , то в левой части уравнения 3 моля вещества, а в правой только 2 моля  $\text{CO}_2$ . Поэтому при повышении давления равновесие реакции сместится в правую сторону, т.е. в сторону образования продукта реакции  $\text{CO}_2$ .

Для того чтобы ответить на вопрос, куда сместится равновесие реакции при понижении температуры, необходимо сначала выяснить, с каким тепловым эффектом



протекает эта реакция (с выделением или поглощением тепла). Это можно сделать по величине изменения энтальпии реакции ( $\Delta H$ ): если  $\Delta H > 0$ , то реакция проходит с поглощением тепла, а если  $\Delta H < 0$  — то с выделением. В приведенном примере  $\Delta H < 0$ , т.е. в результате реакции тепло выделяется. Так как понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции, т.е. в сторону реакции, идущей с выделением тепла, то равновесие приведенной реакции сдвинется в сторону образования продукта реакции  $\text{CO}_2$ , т.е. также вправо.

### 6. Правильный ответ (3).

Для ответа на вопрос, в какую сторону при уменьшении давления и повышении температуры сместится равновесие реакции  $\text{C(т)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ , воспользуемся принципом Ле Шателье.

При уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, ведущей к увеличению объема смеси газов, т.е. к образованию большего числа молей. Так как в левой части приведенного уравнения находится 1 моль газообразного  $\text{CO}_2$  (твердое вещество не учитывается, так как давление слабо влияет на изменение его объема), а в правой — 2 моля  $\text{CO}$ , то, согласно принципу Ле Шателье, равновесие данной реакции при уменьшении давления сместится в правую сторону, т.е. в сторону образования продукта реакции  $\text{CO}$ .

Для того чтобы ответить на вопрос, куда сместится равновесие реакции при повышении температуры, необходимо сначала выяснить, с каким тепловым эффектом протекает эта реакция (с выделением или поглощением тепла). Это можно установить по величине изменения энтальпии реакции ( $\Delta H$ ): если  $\Delta H > 0$ , то реакция идет с поглощением теплоты, а если  $\Delta H < 0$  — с выделением. В приведенном примере  $\Delta H > 0$ , т.е. в результате реакции тепло поглощается. Так как увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, т.е. в сторону реакции, идущей с поглощением тепла, то равновесие приведенной реакции сдвинется вправо, в сторону образования продукта реакции  $\text{CO}$ .

### 7. Правильный ответ (3).

Если реакция протекает без изменения объема или числа молей веществ, то изменение давления не влияет на состояние ее равновесия. С этой точки зрения и рассмотрим приведенные примеры:

а)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  — с левой стороны уравнения 1 моль  $\text{N}_2$  и 3 моля  $\text{H}_2$  (всего 4 моля вещества), а с правой — 2 моля  $\text{NH}_3$ , т.е. изменение давления будет влиять на состояние равновесия этой системы;

б)  $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  — с левой стороны уравнения 1 моль  $\text{N}_2$  и 2 моля  $\text{O}_2$  (всего 3 моля вещества), а с правой — 2 моля  $\text{NO}_2$ , т.е. изменение давления будет влиять на состояние равновесия этой системы;

в)  $3\text{Fe(к)} + 4\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{CO}$  — и с левой, и с правой стороны этого уравнения по 4 моля газообразных веществ  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (твердые вещества в расчет не принимаются, так как давление слабо влияет на изменение их объема), таким образом, изменение давления не будет влиять на состояние равновесия этой системы;

г)  $\text{C(к)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  — с левой стороны уравнения 1 моль газообразного вещества  $\text{CO}_2$  (твердое вещество в расчет не принимается, так как давление слабо влияет на изменение его объема), а с правой — 2 моля  $\text{CO}$ , т.е. изменение давления будет влиять на состояние равновесия этой системы;

д)  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  — с левой стороны уравнения 2 моля  $\text{SO}_2$  и 1 моль  $\text{O}_2$  (всего 3 моля вещества), а с правой — 2 моля  $\text{SO}_3$ , т.е. изменение давления будет влиять на состояние равновесия этой системы.

Таким образом, из всех приведенных примеров изменение давления не влияет только на равновесие реакции  $3\text{Fe(к)} + 4\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{CO}$ .

### 8. Правильный ответ (3).

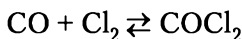
Согласно закону действующих масс константа равновесия химической реакции ( $K_p$ ) выражается как частное от деления произведений равновесных концентраций

продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Причем в выражение константы равновесия входят только концентрации газов и растворенных веществ, а твердых веществ не входят. Согласно вышеизложенному выражение константы равновесия для приведенной реакции  $C(т) + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$  будет иметь следующий вид:

$$K_p = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

### 9. Правильный ответ (2).

Согласно закону действующих масс константа равновесия химической реакции ( $K_p$ ) выражается как частное от деления произведений равновесных концентраций продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Причем в выражение константы равновесия входят только концентрации газов и растворенных веществ, а твердых веществ не входят. Согласно вышеизложенному выражение константы равновесия для реакции



будет иметь следующий вид:

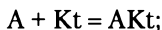
$$K_p = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = \frac{1,0}{0,2 \cdot 0,5} = 10.$$

Согласно уравнению реакции при взаимодействии 1 моля  $CO$  и 1 моля  $Cl_2$  получается 1 моль  $COCl_2$ . Так как в системе имеется остаток реагентов  $CO$  и  $Cl_2$ , следовательно, они были взяты с избытком и поэтому их первоначальная концентрация составляла:

- для  $CO$   $1,0 + 0,2 = 1,2$  моль/л;
- для  $Cl_2$   $1,0 + 0,5 = 1,5$  моль/л.

### 10. Правильный ответ (3).

Действие катализатора основано на том, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов (активированных комплексов) и направляет процесс по новому реакционному пути, характеризующемуся меньшей энергией активации, т.е. наличием большего числа частиц, способных преодолеть энергетический барьер для вступления в реакцию. Например, медленно протекающая в обычных условиях реакция  $A + B = AB$  с участием катализатора  $Kt$  происходит в две быстро протекающие стадии:



В результате этих стадий последовательно образуются частицы промежуточного соединения  $AKt$ , затем активированный комплекс  $ABKt$  и конечные продукты с регенерацией катализатора. Скорость реакции при этом значительно увеличивается за счет меньшей энергии активации у активированного комплекса  $ABKt$ , чем у активированного комплекса  $AB$ .

## Примеры решения задач

1. Как изменится скорость реакции, имеющей энергию активации  $E_a = 155$  кДж/моль, при увеличении температуры от  $T_1 = 350$  К до  $T_2 = 400$  К?

*Решение.* Из уравнения Аррениуса для двух значений температуры:

$$\ln v_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}; \ln v_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Подставим данные задачи:

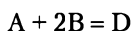
$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{155 \cdot 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{350} - \frac{1}{400} \right) = 6,658,$$

отсюда

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{6,658} = 780.$$

Скорость реакции увеличилась в 780 раз.

## 2. В некоторый момент протекания гомогенной газовой реакции



концентрации были равны (моль/л):  $c_{A(1)} = 2,5$ ;  $c_{B(1)} = 1,5$ ;  $c_{D(1)} = 0,5$ .

Каковы были исходные концентрации  $c_{A(исх)}$  и  $c_{B(исх)}$  перед началом реакции? Какими станут концентрации  $c_{A(2)}$  и  $c_{D(2)}$ , когда прореагирует 80% вещества В? Во сколько раз при этом уменьшится скорость реакции по сравнению с начальной?

**Решение.** Перед началом реакции  $c_{D(исх)} = 0$ . По уравнению реакции для получения  $c_{D(1)} = 0,5$  израсходовано  $\Delta c_{A(1)} = 0,5$  и  $\Delta c_{B(1)} = 2 \cdot 0,5 = 1,0$ . Следовательно, исходные концентрации были:

$$c_{A(исх)} = c_{A(1)} + \Delta c_{A(1)} = 2,5 + 0,5 = 3,0; c_{B(исх)} = c_{B(1)} + \Delta c_{B(1)} = 1,5 + 1,0 = 2,5.$$

Прореагировало 80% В, т.е.  $\Delta c_{B(2)} = 2,5 \cdot 0,8 = 2,0$ .

Осталось  $c_{B(2)} = c_{B(исх)} - \Delta c_{B(2)} = 2,5 - 2,0 = 0,5$ .

Из уравнения реакции следует, что при этом прореагировало вдвое меньше А, т.е.  $\Delta c_{A(2)} = 2,0/2 = 1,0$ . Осталось  $c_{A(2)} = c_{A(исх)} - \Delta c_{A(2)} = 3,0 - 1,0 = 2,0$ . Вещества D образовалось столько, сколько прореагировало А, т.е.  $c_{D(2)} = 1,0$ .

Начальная скорость реакции:  $v_{исх} = kc_{A(исх)}c_{B(исх)}^2$ . Скорость реакции после того, как прореагировало 80% В:  $v_2 = kc_{A(2)}c_{B(2)}^2$ .

Рассчитаем, во сколько раз уменьшилась скорость:

$$\frac{v_{исх}}{v_2} = \frac{kc_{A(исх)}c_{B(исх)}^2}{kc_{A(2)}c_{B(2)}^2} = \frac{3,0 \cdot 2,5^2}{2,0 \cdot 0,5^2} = 37,5.$$

**3. Энергия активации некоторой реакции в присутствии катализатора снижается со 184 до 105 кДж/моль. Во сколько раз применение катализатора увеличивает скорость данной реакции, протекающей при температуре 20°C?**

**Решение.** Зависимость константы скорости реакции от энергии активации при постоянной температуре определяется уравнением Аррениуса:  $k = Ae^{-E_a/RT}$ .

Отношение констант скоростей реакции при энергиях активации  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  равно

$$\vec{k}_2/\vec{k}_1 = e^{-E_{a2}/RT}/e^{-E_{a1}/RT},$$

$$\ln \vec{k}_2/\vec{k}_1 = [-E_{a2} - (-E_{a1})]/RT \text{ или } \lg \vec{k}_2/\vec{k}_1 = (E_{a1} - E_{a2})/2,3RT.$$

С учетом того, что величина молярной газовой постоянной составляет  $R = 8,31$  Дж/(моль · К), а 20°C = 293 К, логарифм соотношения констант скоростей реакции будет равен

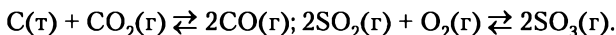
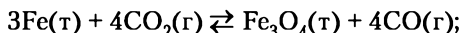
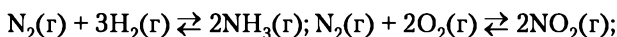
$$\lg \vec{k}_2/\vec{k}_1 = (E_{a1} - E_{a2})/2,3RT = (184 - 105) \cdot 10^3 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 293 = 14.$$

Следовательно, константа скорости реакции, а вместе с ней и скорость реакции при действии катализатора увеличатся в  $10^{14}$  раз.

### Задачи для самостоятельного решения

1. В системе установилось равновесие:  $\text{C(т)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO(г)}$  ( $\Delta H > 0$ ). В какую сторону оно сместится при уменьшении давления и повышении температуры? Ответ обоснуйте.

2. В каком из приведенных уравнений не нарушится равновесие при изменении давления? Ответ обоснуйте.

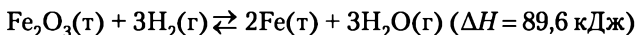


3. В гомогенной системе  $\text{CO(г)} + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{CO}] = 0,2$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,5$  и  $[\text{COCl}_2] = 1,0$ . Чему равны константа равновесия этой системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ ?

4. Реакция при температуре  $50^\circ\text{C}$  протекает за 2 мин 30 с. За сколько времени закончится эта реакция при температуре  $70^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент реакции равен трем? Как повлияет увеличение давления на состояние химического равновесия в этой системе? Ответ обоснуйте.

5. Энергия активации некоторой реакции в присутствии катализатора снижается с 81,5 до 50 кДж/моль. Во сколько раз применение катализатора увеличивает скорость данной реакции, протекающей при температуре  $60^\circ\text{C}$ ?

6. Какие факторы способствуют смещению равновесия в системе



в сторону образования железа? Ответ обоснуйте.

7. Какие факторы способствуют смещению равновесия в системе  $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C(т)} \rightleftharpoons 2\text{CO(г)}$  ( $\Delta_r H^0 > 0$ ) в сторону образования  $\text{CO}$ ? Ответ обоснуйте.

8. Рассчитайте скорость прямой газофазной реакции  $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{AB}_2$ , если начальные концентрации веществ А и В соответственно составляли 0,5 и 0,6 моль/л, а константа скорости реакции равна 0,1 л/моль · с.

9. Во сколько раз следует увеличить давление в равновесной системе  $2\text{NO(г)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ , чтобы скорость образования целевого продукта ( $\text{NO}_2$ ) возросла в 1000 раз?

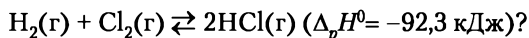
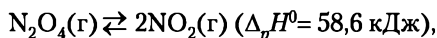
10. Скорость химической реакции при  $10^\circ\text{C}$  равна 1 моль/л · с. Вычислите скорость этой химической реакции при  $100^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент  $\gamma$  равен трем.

11. Как изменится скорость химической реакции  $2\text{Al(к)} + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{AlCl}_3(\text{т})$ , если давление в системе увеличить в 3 раза?

12. Скорость прямой газофазной реакции  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}$  при начальной концентрации веществ А и В соответственно 0,6 и 0,8 моль/л составляет  $1,44 \cdot 10^{-4}$  моль/л · с. Вычислите константу скорости этой реакции.

13. В гомогенной системе  $4\text{HCl(г)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(г)} + 2\text{Cl}_2(\text{г})$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,14$ ,  $[\text{HCl}] = 0,2$  и  $[\text{O}_2] = 0,32$ . Вычислите начальные концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$ .

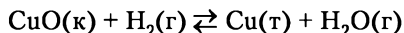
14. Как влияет повышение температуры на равновесие следующих систем:



15. В каком направлении сместится равновесие в гетерогенной системе  $2\text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{к})$  при увеличении давления? Ответ обоснуйте.

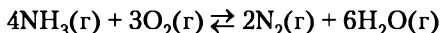
16. Как надо изменить температуру и давление в равновесной системе  $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г})$  ( $\Delta_r H^0 = 129,7 \text{ кДж}$ ), чтобы сместить равновесие в сторону реакции разложения  $\text{PCl}_5$ ? Ответ обоснуйте.

17. Напишите выражение для константы равновесия следующей гетерогенной системы:



Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если уменьшить концентрацию водорода в 8 раз?

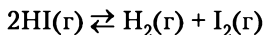
18. В гомогенной системе



равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{NH}_3] = 0,7$ ,  $[\text{O}_2] = 0,4$ ,  $[\text{N}_2] = 0,3$  и  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,9$ . Вычислите начальные концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$ .

19. При смешении в закрытом сосуде по 1 молю веществ А и В к моменту наступления равновесия в обратимой газофазной реакции  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2\text{D}$  образовалось 0,8 моля вещества D. Определите константу равновесия данной реакции.

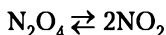
20. В сосуде объемом 10 л находится 12,8 г газообразного иодоводорода ( $\text{HI}$ ). После нагревания сосуда в нем, согласно реакции



образовалось 5,12 г иода ( $\text{I}_2$ ). Рассчитайте константу равновесия данной реакции.

21. Константа скорости реакции разложения:  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  составляет  $1,72 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ . Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложилось 55%  $\text{N}_2\text{O}_5$ , если начальная концентрация этого вещества составляла 3 моль/л.

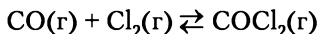
22. Как изменится константа скорости реакции



энергия активации которой равна 54,4 кДж/моль, при понижении температуры от 25 до 15°C?

23. Определите энергию активации реакции, если при повышении температуры от 500 до 800 К константа скорости реакции возросла в 670 раз.

24. В гомогенной системе



равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{CO}] = 0,2$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,5$  и  $[\text{COCl}_2] = 1,0$ . Чему равны константа равновесия этой системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ ?

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Глава 8

# РАСТВОРЫ

**Раствор** — это однофазная (гомогенная) многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

**Растворитель** — это вещество, в среде которого равномерно распределены растворенные соединения в виде молекул или ионов. Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и получаемый раствор. Если же компоненты до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, этиловый спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве. Размеры частиц в истинных растворах составляют менее  $10^{-9}$  м (порядка размеров молекул и ионов).

По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими (морская вода), газообразными (воздух) или твердыми (многие сплавы металлов).

**Растворение** — это самопроизвольный процесс взаимодействия растворителя и растворяемого вещества, протекающий для кристаллических соединений с увеличением, а для газов с уменьшением энтропии и энергии Гиббса системы, называемый сольватацией (от лат. *solvent* — растворитель). Если растворителем является вода, то процесс называется гидратацией. Растворение протекает с образованием различных по форме и прочности соответствующих продуктов — сольватов или гидратов (аддуктов). Процесс растворения сопровождается различными тепловыми явлениями.

Энергетической характеристикой растворения является энтальпия образования раствора, рассматриваемая как алгебраическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса. Наиболее значительными среди них являются:

- поглощающие теплоту процессы (эндотермические), такие как разрушение кристаллической решетки, разрывы химических связей в молекулах и т.д.;
- выделяющие теплоту процессы (экзотермические), в основном связанные с образованием продуктов взаимодействия растворенного вещества с растворителем (сольваты, гидраты) и др.

Если энергия разрушения кристаллической решетки твердого вещества меньше энергии образования сольватов или гидратов растворенного вещества, то растворение происходит с выделением теплоты (наблюдается разогревание раствора).

**Пример 8.1.** Растворение кристаллического гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) — экзотермический процесс: на разрушение его кристаллической решетки тратится 884 кДж/моль, а при образовании гидратированных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  выделяются соответственно 422 и 510 кДж/моль (в общем:  $422 + 510 = 932$  кДж/моль).

**Пример 8.2.** Если энергия образования и соответственно энергия разрушения кристаллической решетки больше энергии гидратации, то растворение протекает с поглощением теплоты (например, при приготовлении водного раствора соли — нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) наблюдается понижение температуры раствора, процесс эндотермический).

**Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы.** Если молекулярные или ионные частицы, распределенные в жидком растворе, присутствуют в нем в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется насыщенным. Например, если поместить 50 г хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) в 100 г воды, то при 20°C растворится только 36 г соли, а остальные 14 г останутся в виде избытка в твердой фазе.

**Насыщенным раствором** называется раствор, который находится в равновесии с другой фазой, представляющей собой избыток растворенного вещества. Поместив в 100 г воды при 20°C меньше 36 г  $\text{NaCl}$ , получим ненасыщенный раствор.

При нагревании смеси этой соли с водой до 100°C произойдет растворение 39,8 г  $\text{NaCl}$  в 100 г воды. Если теперь удалить из раствора нерастворенную соль, а раствор осторожно охладить до 20°C, то избыточное количество соли не всегда выпадает в осадок, а получается пересыщенный раствор. Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Помешивание, встряхивание, добавление крупинок соли может вызвать кристаллизацию избытка соли и переход раствора в устойчивое насыщенное состояние. **Ненасыщенный раствор** — раствор, содержащий меньше вещества, чем насыщенный. **Пересыщенный раствор** — раствор, содержащий больше вещества, чем насыщенный.

**Растворимость** — это способность вещества образовывать с другими соединениями (растворителями) растворы. Растворимость определяется максимальным количеством вещества, способного раствориться в данном растворителе при определенных значениях температуры и давления, т.е. концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе при заданных условиях. Предельная растворимость многих веществ в воде или в других растворителях является качественной характеристикой растворимости и приводится в справочниках в граммах на 100 г растворителя (при определенных условиях). Растворимость зависит от природы растворяемого вещества, растворителя, температуры и давления.

**Природа растворяемого вещества.** Растворимость кристаллических веществ условно обозначается буквами (табл. 8.1): Р — хорошо растворимые ( $> 1,0$  г на 100 г воды); М — малорастворимые (0,1–1,0 г на 100 г воды); Н — нерастворимые ( $< 0,1$  г на 100 г воды).

**Природа растворителя.** Имеется практическое правило: «подобное растворяется в подобном». Ионные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях и плохо — в неполярных, а молекулярные вещества (если имеют неполярные ковалентные связи) — в неполярных растворителях.

**Влияние температуры.** Если растворение вещества является экзотермическим процессом (протекает с выделением тепла), то с повышением



Таблица 8.1

Растворимость солей и гидроксидов в воде (при комнатной температуре)

Анионы	Катионы																						
	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	H	P	P	P	M	P	P	M	H	P	P
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	P	H	H	M	M	—
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	M	H	P	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	M	M	H	?	—	M	?	H	H	H	?	M	H	H	H	?	?
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	—	H	P	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	P	M	?	?	M	?	?	?	?
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	H	?	H	?	H
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	P	P	H	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?

«Р» — растворяется (> 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O), «М» — мало растворяется (от 0,1 до 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O), «—» — разлагается в водной среде, «Н» — не растворяется (< 0,1 г на 100 г H<sub>2</sub>O), «?» — нет достоверных сведений о существовании соединения.

температуры его растворимость уменьшается, и наоборот. Для большинства солей характерно увеличение растворимости при нагревании.

Практически все газы растворяются с выделением тепла. Растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается, а с понижением — увеличивается.

**Влияние давления.** С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается, а с понижением давления — уменьшается.

**Способы выражения концентрации растворов.** Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе (растворе), к объему или массе этой системы называется **концентрацией**. Существуют различные способы выражения состава растворов. Наиболее часто используют массовую долю растворенного вещества или процентную концентрацию ( $w_b$ ), молярную концентрацию ( $c_b$ ) и молярную концентрацию вещества эквивалентов ( $c_3$ ).

1. **Массовая доля** растворенного вещества ( $w_b$ ) — это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества ( $m_{b-ва}$ ) к общей массе раствора ( $m_{p-ра}$ ):

$$w_b = m_{b-ва} / m_{p-ра}$$

Массовую долю растворенного вещества ( $w_b$ ) обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества — хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) в воде равна 0,06 или 6%. Это означает, что в 100 г раствора соли  $\text{CaCl}_2$  содержится 6 г твердой соли  $\text{CaCl}_2$  и 94 г воды.

**Пример 8.3.** Сколько граммов сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и воды нужно взять для приготовления 300 г 5%-ного водного раствора?

*Решение.*

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = w_b \cdot m_{p-ра} / 100 = (5 \cdot 300) / 100 = 15 \text{ г},$$

где  $w_b$  — массовая доля  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , %;  $m_{p-ра}$  — масса раствора, г.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 300 - 15 = 285 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 300 г 5%-ного раствора сульфата натрия следует взять 15 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 285 г воды.

2. **Молярная концентрация** ( $c_b$ ) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Имеет размерность моль/л.

$$c_b = n_b / V = m_{b-ва} / (M \cdot V),$$

где  $n_b$  — количество молей вещества;  $V$  — объем раствора, л;  $m_{b-ва}$  — масса растворенного вещества, г;  $M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

3. **Молярная концентрация вещества эквивалентов** (нормальная концентрация) в растворе ( $c_3$ ) обозначает число молярных масс эквивалентов данного вещества в 1 л раствора. Размерность — моль-экв/л.

$$c_3 = n_b / V = m_{b-ва} / (M_3 \cdot V),$$

где  $n_b$  — количество молярных эквивалентов вещества;  $V$  — объем раствора, л;  $m_{b-ва}$  — масса растворенного вещества, г;  $M_3$  — молярная масса вещества эквивалентов растворенного вещества, г/моль.

Если концентрация раствора выражена в молярной концентрации вещества эквивалентов ( $c_э$ ), то произведение объема раствора ( $V$ ) на эту величину представляет собой число эквивалентов соответствующего вещества в данном объеме раствора. При разбавлении или концентрировании такого раствора общее количество эквивалентов растворенного вещества не изменится. Отсюда следует, что при проведении указанных операций оказывается справедливым равенство, с помощью которого легко может быть вычислена концентрация вновь полученного раствора:

$$c_{э,1} V_1 = c_{э,2} V_2$$

Кроме вышеперечисленных, концентрацию растворов иногда выражают количеством молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Такое выражение концентрации называют **моляльностью раствора** ( $c_m$ ). Единица измерения — моль/кг.

$$c_m = n_{\text{в}} / m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} / M m_{\text{р-ра}},$$

где  $n_{\text{в}}$  — количество молей вещества;  $m_{\text{р-ра}}$  — масса раствора, г;  $m_{\text{в-ва}}$  — масса растворенного вещества, г;  $M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

В аналитической химии для выражения концентрации растворов часто пользуются понятием титра. **Титр** ( $T$ ) — число миллиграммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

Титр, молярная концентрация вещества эквивалентов и молярная масса эквивалентов связаны следующим соотношением:

$$T = (c_э M_э) / 100.$$

**Пересчет концентраций растворов из одних единиц в другие.** При пересчете массовой доли (процентной концентрации) вещества в молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалентов (нормальную концентрацию) вещества, и наоборот, необходимо помнить, что массовая доля рассчитывается на определенную массу раствора, в то время как молярная концентрация и молярная концентрация вещества эквивалентов — на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора.

Обозначим эти величины следующими переменными:  $\omega$  — массовая доля (процентная концентрация, %) вещества в растворе;  $c_{\text{в}}$  — молярная концентрация раствора, моль/л;  $c_э$  — молярная концентрация вещества эквивалентов (нормальная концентрация) в растворе, моль/л;  $M$  — молярная масса вещества, г/моль;  $M_э$  — молярная масса вещества эквивалентов, г/моль;  $\rho$  — плотность раствора, г/см<sup>3</sup>.

Формулы для пересчета из массовой доли вещества (процентной концентрации) в молярную концентрацию и молярную концентрацию вещества эквивалентов в растворе (нормальную концентрацию) будут иметь следующий вид:

$$c_{\text{в}} = (\omega \rho \cdot 10) / M,$$

$$c_э = (\omega \rho \cdot 10) / M_э.$$

Этими же формулами можно воспользоваться, если нужно пересчитать молярную концентрацию или молярную концентрацию вещества эквивалентов в растворе в мольную долю вещества.

**Упаривание, разбавление, концентрирование, смешивание растворов.** Рассмотрим следующий пример.

**Пример 8.4.** Сколько граммов хлорида калия (KCl) надо растворить в 90 г 8%-ного раствора этой соли, чтобы получить 10%-ный раствор?

*Решение.*

$$m = 90 \text{ г}$$

$$w_1 = 0,08 \text{ (или 8\%-ный раствор)}$$

$$w_2 = 0,1 \text{ (или 10\%-ный раствор)}$$

$$x = [(0,1 - 0,08) \cdot 90] / (1 - 0,1) = (0,02 \cdot 90) / 0,9 = 2 \text{ г.}$$

### Общие свойства растворов

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не связаны с природой растворенных веществ. Они также называются **коллигативными** (коллективными).

**Закон Генри (1807):** *растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:*

$$p = kx_r,$$

где  $p$  — парциальное давление газа (кПа);  $x_r$  — молярная доля газа в растворе;  $k$  — коэффициент пропорциональности, называемый **константой Генри**.

Парциальное давление — это давление газа, которое он бы оказывал, занимая весь объем газовой смеси при данной температуре и давлении.

**Осмоз** является самопроизвольным процессом перехода (диффузии) растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества.

Полупроницаемая мембрана (перегородка) изготавливается из материала, способного пропускать молекулы растворителя и полностью или частично задерживать молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны изготавливают в виде пленок, пластин, полых нитей из полимеров (целлюлозы, полиамидов, поливинилхлорида и др.), стекла, металлов и т.д. Этот процесс характеризуется **осмотическим давлением** раствора ( $\pi$ ) — давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос. Это давление численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно при данной температуре находилось в виде газа и занимало бы объем, равный объему раствора (закон Вант-Гоффа).

Для вычисления осмотического давления неполярных жидкостей используют уравнение, аналогичное уравнению Клапейрона — Менделеева для газов

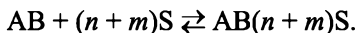
$$pV = nRT \text{ или } pV = (m/M)RT,$$

где  $n$  — число молей газа;  $m$  — масса газа;  $M$  — молярная масса газа;  $p$  — давление газа;  $V$  — объем, занимаемый газом;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная молярная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль · К) или, если давление выражено в атмосферах, 0,082 л · атм/(моль · К)):

$$\pi V = nRT \text{ или } \pi = (n/V)RT.$$

Отсюда  $\pi = cRT$ , где  $\pi$  — осмотическое давление;  $c$  — молярная концентрация раствора.

**Законы Рауля.** Процесс растворения вещества АВ сопровождается взаимодействием с молекулами  $(n + m)$  растворителя S:



Если процесс заканчивается на этой стадии, то раствор не содержит заряженных частиц (ионов) и поэтому не проводит электрический ток. Такие растворы называются неэлектролитами. К ним относятся вещества с прочными ковалентными неполярными или малополярными связями. Электрический ток не проводят газы, некоторые твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза, бензин, спирты) и т.д.

Если образовавшийся сольват или гидрат в дальнейшем распадается в растворе на отдельные ионы по уравнению:  $AB(n + m)S \rightleftharpoons Aa^+nS + Bb^-mS$ , то в растворе имеются заряженные частицы (ионы), обуславливающие его ионную проводимость. Такие растворы проводят электрический ток и называются электролитами.

При отсутствии ионов в растворе и при наличии нелетучего вещества давление пара над ними при их кипении понижается и тем сильнее, чем больше концентрация нелетучего компонента.

**Первый закон Рауля:** *понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов связаны только с числом растворенных частиц в определенном количестве данного растворителя и не зависят от природы растворенного вещества.*

Относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно молярной доле растворенного нелетучего вещества ( $x_b$ ):

$$(p^0 - p)/p^0 = x_b \text{ или } p = p^0 x_p,$$

где  $p^0$  — давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре;  $p$  — давление насыщенного пара растворителя над раствором при данной температуре;  $x_b$  и  $x_p$  — соответственно молярные доли растворенного вещества и растворителя.

Первый закон Рауля может быть описан следующими уравнениями:

$$\Delta p^0/p = (p^0 - p)/p^0 = x_b/(x_b + x_p).$$

Исходя из этого можно определить молярную массу растворенного вещества:

$$\Delta p^0/p = (m_1/M_1)/(m_1/M_1 + m_2/M_2),$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы растворенного вещества и растворителя;  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы растворенного вещества и растворителя.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях, называются идеальными. Для разбавленных растворов неэлектролитов понижение температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}}$  и повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  растворов по сравнению с растворителем пропорционально моляльности растворенного вещества ( $c_m$ ) и не зависят от его природы. Эту закономерность называют **вторым законом Рауля** или **следствием первого закона Рауля**:  $\Delta T_{\text{кип}} = K_z c_m \Delta T_{\text{зам}} = K_k c_m$ , где  $K_z$  и  $K_k$  — эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя, определяемые как молярные коэффициенты, равные величине изменения температуры кипения или замерзания раствора с концентрацией вещества 1 моль/л по сравнению с чистым растворителем и зависящие только от природы растворителя;  $c_m$  — моляльность вещества в растворе (моль/1000 г растворителя).

Измеряя температуры кипения или замерзания растворов, можно рассчитывать молярную массу растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = (K_z m_1 \cdot 1000)/(M_1 m_2);$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = (K_k m_1 \cdot 1000)/(M_1 m_2),$$

где  $M_1$  — молярная масса растворенного вещества;  $m_1$  — масса растворенного вещества;  $m_2$  — масса растворителя;  $K_z$  — эбулиоскопическая константа (для воды 0,52 град · кг/моль);  $K_k$  — криоскопическая константа (для воды 1,85 град · кг/моль).

Законы Вант-Гоффа и Рауля оказались неприменимы к растворам электролитов и концентрированным растворам неэлектролитов. Поэтому во все формулы был введен коэффициент ( $i$ ), названный **изотоническим коэффициентом**, который показывает, во сколько раз полученные экспериментальные характеристики больше соответствующих теоретических:

$$i = \pi_{\text{эксп}}/\pi_{\text{теор}} = \Delta T_{\text{кип (эксп)}}/\Delta T_{\text{кип (теор)}} = \Delta T_{\text{зам (эксп)}}/\Delta T_{\text{зам (теор)}}.$$

Для раствора хлорида натрия (NaCl) значение  $i$  приближается к двум, поскольку число ионов в растворе в 2 раза больше числа растворенных молекул.



Значение  $i$  для раствора хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) должно было бы быть около трех, раствора сульфата алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) — около пяти и т.д. Однако полученные экспериментальные величины сильно отличаются от расчетных. Так, например, для раствора сульфата калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) изотонический коэффициент равен не 3, а 2,42. Это явление можно объяснить ассоциацией гидратированных ионов в растворе. Поэтому коэффициент  $i$  в большинстве случаев выражается дробными числами. При разбавлении растворов величина  $i$  возрастает, приближаясь к целым числам. Величина  $i$

для разбавленных растворов электролитов может быть определена по следующей формуле:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации (подробно рассмотрена в следующей главе);  $v$  — число ионов, на которые распадается молекула электролита.

**Теория электролитической диссоциации.** Основные понятия процесса электролитической диссоциации веществ в растворах были введены в практику С. Аррениусом в 1887 г.

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации):



2. Под действием постоянного электрического так как катионы (+) движутся к катоду (–), а анионы (–) к аноду (+).

3. Электролитическая диссоциация — процесс обратимый (обратная реакция называется ассоциацией).

4. Степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $n$ ), к общему числу молекул, введенных в раствор ( $n_0$ ):

$$\alpha = n/n_0 \quad 0 < \alpha < 1.$$

По величине степени диссоциации вещества подразделяются на сильные и слабые электролиты, а также неэлектролиты.

**Механизм электролитической диссоциации ионных веществ.** При растворении соединений с ионными связями в воде (например, NaCl) процесс гидратации начинается с ориентации диполей растворителя вокруг всех выступов и граней кристаллов соли.

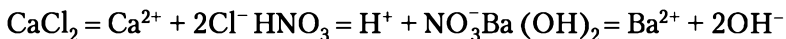
Ориентируясь вокруг ионов кристаллической решетки, молекулы растворителя образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. В этом процессе выделяется большое количество энергии, которая называется энергией гидратации или, в общем виде, сольватации, если растворитель неводный.

Энергия сольватации, величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки, идет на разрушение кристаллической решетки. При этом сольватированные ионы слой за слоем переходят в растворитель и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор. Причем в растворах сильных электролитов при повышении концентрации в результате ассоциации ионов могут образовываться ионные пары, тройники и т.д. Аналогично диссоциируют и вещества, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например,  $H \rightarrow Cl$ ) определенным образом ориентируются диполи растворителя. В результате взаимодействия с диполями

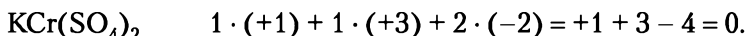
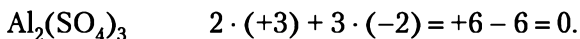


растворителя полярная молекула еще больше поляризуется и превращается в молекулу с ионной связью, далее уже легко образуются свободные сольватированные ионы.

**Растворы электролитов.** В растворах и расплавах электролиты диссоциируют (распадаются) на отдельные ионы, образование которых и объясняет ионную проводимость. Процесс электролитической диссоциации принято записывать в виде уравнения или схемы, не раскрывая механизма и опуская растворитель, хотя он является основным участником этого процесса.



Из электронейтральности молекул вытекает, что суммарный заряд катионов и анионов должен быть равен нулю. Например:



**Сильные электролиты** — вещества, которые практически полностью распадаются в растворах на ионы. Степень диссоциации  $\alpha$  есть отношение распавшихся на ионы молекул  $n$  к общему числу молекул  $N$  в растворе:  $\alpha = n/N$ .

Как правило, к сильным электролитам ( $\alpha = 1$ ) относят соединения с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые в воде соли, сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и сильные основания ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Малорастворимые соли, основания и кислоты также относятся к сильным электролитам, хотя в ионно-молекулярных уравнениях они записываются в виде молекул из-за малой растворимости.

В растворе сильного электролита растворенное вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

**Слабые электролиты** — вещества, которые в растворах только частично диссоциируют на ионы ( $\alpha \ll 1$ ). Поэтому растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

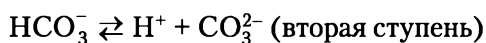
К слабым электролитам относятся:

1) почти все органические кислоты и основания (например, уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), метиламин ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) и др.);

2) некоторые неорганические кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и др.);

3) гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и вода.

Они плохо проводят или почти не проводят электрический ток и могут диссоциировать в растворах по ступеням. Процесс диссоциации слабого электролита обратим.



**Степень и константа электролитической диссоциации.** Концентрация ионов в растворах зависит от того, насколько полно данный электролит диссоциирует на ионы, что может быть охарактеризовано степенью ( $\alpha$ ) и константой диссоциации.

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, так как увеличивается число молекул растворителя в расчете на одну молекулу растворенного вещества.

При увеличении температуры степень диссоциации растет, так как активируются связи в молекулах, они становятся более подвижными и легче ионизируются. В растворах сильных электролитов, диссоциацию которых условно можно считать полной, концентрацию ионов легко определить по концентрации ( $c$ ) и составу молекул электролита (стехиометрическим коэффициентам), например, ступенчатая диссоциация серной кислоты:

по первой ступени  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$  около 60%

по второй ступени  $\text{HSO}_4^- \approx \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  менее 20%

Однако в связи с тем, что в этих растворах увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, вокруг каждого иона создается так называемая ионная атмосфера из противоположно заряженных ионов, поэтому определяемое разными методами значение степеней диссоциации сильных электролитов сильно отличается от теоретической величины и называется *кажущейся степенью диссоциации*. Учет влияния вышеуказанных взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящих в них концентраций веществ ввести их активности, свидетельствующие о взаимном влиянии ионов.

**Активность иона ( $a$ )** равна произведению его концентрации ( $c$ ) на коэффициент активности ( $\gamma$ ):  $a = c\gamma$ . В концентрированных растворах электролитов значение коэффициента активности  $\gamma \ll 1$ . С разбавлением раствора (концентрация менее 0,1 моль/л) и уменьшением влияния ионов друг на друга величина  $\gamma$  приближается к единице. Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо свойство раствора (например, температуру замерзания или кипения) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментальной и теоретической величин. Однако этот метод позволяет определять лишь значения активности электролита в первом приближении. При необходимости расчета этих величин для отдельных ионов принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Например, для электролита  $\text{A}_n\text{B}_m$ :

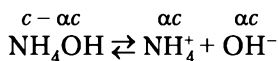
$$\gamma = \pm \sqrt[n+m]{\gamma_{\text{A}^{m+}}^n \gamma_{\text{B}^{n-}}^m}.$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя, растворенного вещества, концентрации раствора, а также температуры. В области разбавленных растворов ( $< 0,1$  моль/л) коэффициенты активности зависят,

главным образом, от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием **правило ионной силы**. Согласно этому правилу ионы с одинаковым зарядом, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. **Ионной силой ( $I$ )** раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:  $I = 0,5 \sum c_i z_i^2$ . По рассчитанной величине ионной силы с помощью специальных таблиц возможно определение коэффициентов активности отдельных ионов в разбавленных растворах.

**Пример 8.5.** Определите концентрацию недиссоциированных молекул и ионов в растворе гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с концентрацией 0,1 моль/л, если его степень диссоциации равна 0,0134 (или 1,34%).

*Решение.* Концентрация молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которые к моменту равновесия распадаются на ионы, будет равна  $\alpha c$ . Равновесные концентрации каждого из ионов  $[\text{NH}_4^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  будут равны концентрации продиссоциировавших молекул и составят  $\alpha c$  (в соответствии с уравнением электролитической диссоциации).



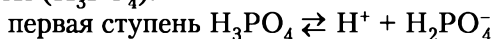
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha c = 0,0134 \cdot 0,1 = 0,00134 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = c - \alpha c = 0,1 - 0,00134 = 0,09866 \text{ моль/л}.$$

Константа равновесия процесса электролитической диссоциации называется **константой диссоциации ( $K_d$ )** и выражается отношением произведения равновесных концентраций (для слабых электролитов) или активностей (для сильных электролитов) ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации, к концентрации недиссоциированных молекул. Она характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем больше численное значение  $K_d$ , тем больше концентрация ионов в растворе.

$$K_d = ([\text{H}^+][\text{A}^-])/[\text{HA}].$$

Диссоциация слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований протекает по ступеням. Соответственно для каждой ступени существует своя константа диссоциации. Например, для ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):



$$K_{d1} = ([\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-])/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,5 \cdot 10^{-3};$$



$$K_{d2} = ([\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}])/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,31 \cdot 10^{-8};$$



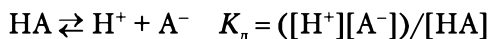
$$K_{d3} = ([\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}])/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

$$K_{d1} \gg K_{d2} \gg K_{d3}$$

Константа диссоциации по первой ступени на много порядков выше остальных, так как энергия, затрачиваемая на отрыв одного иона от нейтральной молекулы, меньше, чем энергия отрыва иона от многозарядного иона на последующих стадиях диссоциации.

Степень электролитической диссоциации слабого электролита ( $\alpha$ ) связана с константой диссоциации  $K_d$  (**закон разбавления Оствальда**).

Для слабой одноосновной кислоты НА:



Если общую концентрацию слабого электролита обозначить  $c$ , то равновесные концентрации  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{A}^-]$  равны  $\alpha c$ , а концентрация недиссоциированных молекул (НА) будет составлять  $(c - \alpha c) = c(1 - \alpha)$ . Отсюда:

$$K_d = (\alpha c \cdot \alpha c)/[c(1 - \alpha)] = \alpha^2 c(1 - \alpha).$$

В случае очень слабых электролитов ( $\alpha \ll 0,01$ )

$$K_d = \alpha^2 c \text{ или } \alpha = \sqrt{K_d/c}.$$

**Ионное произведение воды.** Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по уравнению:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .

Константа диссоциации воды описывается соотношением

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

Однако число прореагировавших молекул воды по сравнению с общим числом молекул воды незначительно. Поэтому можно считать, что концентрация воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  при ее диссоциации практически не изменяется, и выражение  $K_d$  можно записать в виде

$$K_d = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

Таким образом, константа диссоциации воды является произведением концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов. Она называется **ионным произведением воды** и обозначается  $K_w$ .

Величину  $K_w$  легко можно вычислить по уравнению  $\Delta G^0 = -RT \ln K_w$  после расчета изменения свободной энергии Гиббса в реакции диссоциации воды с привлечением табличных данных.

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_{\text{H}^+}^0 + \Delta G_{\text{OH}^-}^0 - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 + (-157,3) - (-237,19) = 79,89 \text{ кДж/моль}.$$

При температуре 25°C величина  $\lg K_w$  равна

$$\lg K_w = -\Delta G_p^0 / 2,3RT = -79,89 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -14,03,$$

т.е.  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$ .

Ионное произведение воды с повышением температуры непрерывно возрастает.

При 100°C величина  $K_w$  увеличивается до  $5,5 \cdot 10^{-13}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>.

**Водородный показатель (рН) раствора.**  $K_w$  является исходной величиной для расчетов концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах, а также для количественной характеристики их кислотности или основности (щелочности).

Для характеристики кислотности и основности раствора введены специальные **водородный (рН) и гидроксидный (рОН) показатели**, представляющие собой соответственно десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода или гидроксида в растворе, взятый с обратным знаком.

$$pH = -\lg[H^+] \text{ или через активности } pH = -\lg a_{H^+};$$

$$pOH = -\lg[OH^-] \text{ или через активности } pOH = -\lg a_{OH^-}.$$

Для чистой воды  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ ,  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  и  $pH = pOH = 7$ .

В кислых растворах  $[H^+] > [OH^-]$  и  $pH < 7$ . Например, в  $10^{-3}$  моль/л растворе хлороводородной кислоты (HCl) концентрация ионов водорода равна  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/литр и  $pH = -\lg 10^{-3} = 3$ .

В щелочных растворах  $[H^+] < [OH^-]$  и  $pH > 7$ . Например, в  $10^{-2}$  моль/л растворе гидроксида натрия (NaOH) концентрация ионов гидроксида равна  $[OH^-] = 10^{-2}$  моль/л, а ионов водорода соответственно  $[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12}$  моль/л. Отсюда рН этого раствора равняется:  $-\lg 10^{-12} = 12$ .

Так как ионное произведение воды в нормальных условиях равно  $10^{-14}$ , то

$$pH + pOH = 14.$$

Диссоциация воды — процесс эндотермический, поэтому ионное произведение воды  $K_w$  сильно зависит от температуры. С ее повышением ионное произведение воды увеличивается, при этом увеличивается и концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Следовательно, изменяется и рН нейтральной среды. Если при 25°C рН равно 7, то при 50°C — 6,63.

Очевидно, что значения рН разбавленных растворов непосредственно зависят от концентрации кислоты или основания, а для слабых электролитов также и от их  $K_d$ .

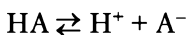
Для сильных кислот  $[H^+] = c_{к-тм}$ , следовательно,

$$pH = -\lg c_{к-тм}.$$

Для сильных оснований  $[OH^-] = c_{осн}$  и  $pOH = -\lg c_{осн}$ , отсюда

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg c_{осн}.$$

Для слабых кислот, диссоциирующих по типу



$$K_d = [H^+][A^-]/[HA],$$

где  $[HA] = c_{\text{к-ты}}$  при  $\alpha \rightarrow 0$ . Учитывая, что  $[H^+] = [A^-]$ , можно записать  $K_d \cdot c_{\text{к-ты}} = [H^+]^2$ , откуда  $[H^+] = \sqrt{K_d \cdot c_{\text{к-ты}}}$  и соответственно

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}(\lg K_d + \lg c_{\text{к-ты}}) = \frac{1}{2}(\text{p}K_d - \lg c_{\text{к-ты}}),$$

где  $K_d$  — константа диссоциации слабой кислоты.

Для слабых оснований можно получить

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2}(\lg K_d + \lg c_{\text{осн}})$$

или

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2}(\lg K_d + \lg c_{\text{осн}}) = 14 + \frac{1}{2}(\lg c_{\text{осн}} - \text{p}K_d)$$

На практике измерение pH проводят по окислительному потенциалу ионов водорода, зависящему от их концентрации. Для этого используют специальные приборы, называемые потенциометрами или pH-метрами.

Для визуального определения pH растворов применяются специальные органические вещества, изменяющие свое строение и в связи с этим свою окраску в зависимости от кислотности среды, называемые **кисотно-основными индикаторами**.

Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый универсальный индикатор Кольгоффа). Полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для pH. Следует отметить, что фенолфталеин как индикатор окрашивается в малиновый цвет при значении pH 8,5; метилоранж изменяет цвет с розового на желтый при pH 3,5. Это связано с изменениями структур органических молекул индикаторов в щелочной и кислой средах.

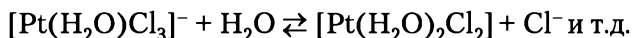
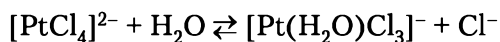
**Равновесие в комплексных соединениях.** В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

В водных растворах комплексные соли в процессе первичной электролитической диссоциации ведут себя как сильные электролиты, образуя положительно и отрицательно заряженные ионы внутренней и внешней сферы, причем сами комплексные ионы (внутренняя сфера) диссоциируют по типу слабого электролита. Например, комплексное соединение  $K_2[PtCl_4]$  диссоциирует в водном растворе главным образом по уравнению



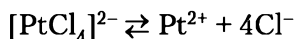
Это объясняется тем, что в комплексных соединениях взаимодействие между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет ионной связи. Во внутренней сфере (комплексном ионе) этого типа между центральным атомом и его лигандами существуют более прочные ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. В связи с этим нейтральные комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, например тетракарбонил никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , в водных растворах диссоциируют очень слабо.

Для образовавшихся в растворе комплексных ионов характерно наличие сольватационных равновесий с образованием аквакомплексов:



В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

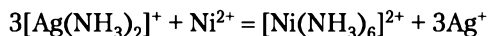
Комплексные ионы в растворах подвергаются также, но в значительно меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации по типу слабых электролитов. Например, ионы  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  способны диссоциировать с образованием ионов:



Прочность комплексного иона характеризуется его *константой устойчивости*, равной  $\beta = 1/K_{\text{н}}$ . Применяв закон действия масс к вышеуказанной равновесной системе, получим, чем *больше величина константы устойчивости  $\beta$ , тем более устойчив комплексный ион*.

Усилить диссоциацию комплексного иона и даже разрушить его можно посредством нагревания, разбавления, добавлением веществ, которые с одним из компонентов комплексного иона образуют еще менее диссоциирующие молекулы или ионы, а также применением окислителей и восстановителей. Числовые значения констант устойчивости и нестойкости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

**Пример 8.6.** Комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ( $K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$ ) можно разрушить добавлением ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , так как ион  $\text{Ni}^{2+}$  образует с молекулами  $\text{NH}_3$  более прочный комплексный ион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $K_{\text{н}} = 9,8 \cdot 10^{-9}$ ):



Добавление сильной кислоты к комплексным ионам, содержащим молекулы  $\text{NH}_3$ , приводит к их разрушению, так как ионы водорода кислоты с молекулами  $\text{NH}_3$  образуют более прочные ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ :



Зная величину константы нестойкости данного комплексного иона, можно вычислить равновесную концентрацию комплексообразователя и лиганда.



**Произведение растворимости (ПР) и образование осадков.** Если поместить в химический стакан какую-либо малорастворимую соль, например хлорид серебра ( $\text{AgCl}$ ), и добавить к осадку дистиллированной воды, то при этом ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , испытывая притяжение со стороны окружающих диполей воды, постепенно будут отрываться от кристаллов и переходить в раствор. Сталкиваясь в растворе, ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  образуют молекулы  $\text{AgCl}\downarrow$ , которые осаждаются на поверхности кристаллов. Таким образом, в системе в единицу времени в раствор переходит столько же ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , сколько их осаждается. Накопление ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе прекращается, получается насыщенный раствор. Следовательно, в системе имеется осадок малорастворимой соли в соприкосновении с насыщенным раствором этой соли. При этом происходят два взаимно противоположных процесса:

- 1) переход ионов из осадка в раствор. Скорость этого процесса можно считать постоянной при неизменной температуре:  $v_1 = k_1$ ;
- 2) осаждение ионов из раствора. Скорость процесса, протекающего со скоростью  $v_2$ , зависит от концентрации или активности ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . По закону действующих масс:

$$v_2 = k_2[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ или } v_2 = k_2 a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Так как данная система находится в состоянии равновесия, то

$$v_1 = v_2 \quad k_1 = k_2[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = k_1/k_2 = \text{const (при } T = \text{const}).$$

Таким образом, произведение концентраций или активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при постоянной температуре является постоянной величиной. Эта величина является константой  $K_c$  и названа *произведением растворимости (ПР)*.

В приведенном примере  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ . В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрация этих ионов при вычислении произведения растворимости должна быть возведена в соответствующую степень. Например, для сульфида серебра  $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$ , а для иодида свинца —  $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$ . В общем случае выражение произведения растворимости для малорастворимого электролита типа  $\text{A}_m\text{B}_n$  описывается уравнением

$$\text{ПР } \text{A}_m\text{B}_n = [\text{A}]^m[\text{B}]^n.$$

Более строго произведение растворимости выражается через произведение активностей ионов:  $\text{ПР} = a_{\text{A}^{n+}}^m a_{\text{B}^{m-}}^n$ . Однако ввиду того, что определение активностей отдельных ионов во многих случаях представляет неразрешимую задачу, при проведении расчетов их активности с достаточной степенью точности могут быть заменены концентрациями.

Величины произведений растворимости у разных веществ различны. Например, у карбоната кальция  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ , а у хлорида серебра  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ .

ПР легко вычислить, зная растворимость соединения при данной температуре.

**Пример 8.7.** Растворимость карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) равна 0,0069 или  $6,9 \times 10^{-3}$  г/л. Найдите  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ .

*Решение.*

Выразим растворимость ( $S$ ) карбоната кальция в молях:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль};$$

$$S_{\text{CaCO}_3} = (6,9 \cdot 10^{-3}) / 100 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как каждая молекула  $\text{CaCO}_3$  дает при растворении по одному иону  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , то

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

следовательно,  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}$

Зная величину ПР, можно, в свою очередь, вычислить растворимость вещества (в моль/л или г/л).

Если  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  — ненасыщенный раствор;  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  — насыщенный раствор;  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  — пересыщенный раствор.

Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита превысит величину его произведения растворимости при данной температуре. Когда ионное произведение станет равным величине ПР, выпадение осадка прекращается. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать в осадок образующаяся соль.

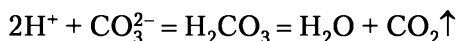
**Пример 8.8.** Выпадет ли осадок при смешении равных объемов растворов нитрата свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) и хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) с одинаковыми концентрациями 0,2 моль/л?  $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2,12 \cdot 10^{-4}$ .

*Решение.* При смешивании объем раствора возрастает вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится вдвое, т.е. станет 0,1 моль/л или  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Такими же будут концентрации  $[\text{Pb}^{2+}]$  и  $[\text{Cl}^-]$ . Следовательно,  $[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \times (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3}$ . Полученная величина превышает  $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$  ( $2,12 \cdot 10^{-4}$ ). Поэтому часть соли — хлорида свинца ( $\text{PbCl}_2$ ) выпадет в осадок.

**Влияние температуры.** ПР является постоянной величиной при постоянной температуре. С увеличением температуры ПР возрастает, поэтому осаждение лучше проводить из охлажденных растворов.

**Растворение осадков.** Правило произведения растворимости важно также и для решения обратной задачи — перевода малорастворимых осадков в раствор. Предположим, что надо растворить осадок карбоната бария ( $\text{BaCO}_3$ ). Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно  $\text{BaCO}_3$ .

Это означает, что  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{SO}_4^{2-}}$ . Если добавить в раствор кислоту, то ионы  $\text{H}^+$  свяжут имеющиеся в растворе ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  в молекулы слабой угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), которая затем разлагается на воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ):

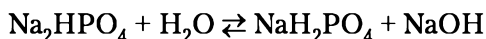
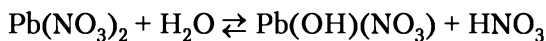


Вследствие этого резко снизится концентрация иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе и ионное произведение  $[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  станет меньше величины  $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$ . Раствор окажется ненасыщенным относительно  $\text{BaCO}_3$ , и часть осадка  $\text{BaCO}_3$  перейдет в раствор. При добавлении достаточного количества кислоты можно весь осадок перевести в раствор. Следовательно, растворение осадка начинается тогда, когда по какой-либо причине ионное произведение малорастворимого электролита становится меньше величины ПР. Для того, чтобы растворить осадок, в раствор вводят такой электролит, ионы которого могут образовывать слабо диссоциирующее соединение с одним из ионов малорастворимого электролита. Этим объясняется растворение малорастворимых гидроксидов в кислотах. Например:



Ионы  $\text{OH}^-$  связываются в слабо диссоциирующие молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Гидролиз солей** — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита (в общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название «сольволиз»). Гидролизу подвержены соединения различных классов. Рассмотрим один из его случаев — гидролиз солей. В большинстве случаев гидролиз солей сопровождается изменением pH раствора. Многие из реакций гидролиза обратимы:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из их гидратной оболочки с образованием слабо диссоциирующих соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов:

- 1) свойств ионов, образующих соль;
- 2) условий процесса.

**Отсутствие гидролиза в растворах.** Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и др.), *гидролизу не подвергаются*, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH 7). Практически не гидролизуются также и малорастворимые соли ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

**Гидролиз по катиону.** Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону.

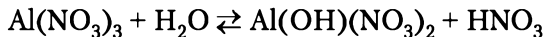
В ионно-молекулярной форме:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$

В молекулярной форме:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$

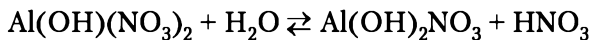
Поскольку при взаимодействии катионов слабых оснований с водой образуются ионы водорода  $H^+$ , водные растворы таких солей имеют кислую реакцию ( $pH < 7$ ).

Гидролиз солей, образованных катионом многоосновного слабого основания и анионом сильной кислоты, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей.

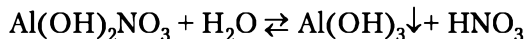
Первая ступень:  $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)]^{2+} + H^+$



Вторая ступень:  $[Al(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_2]^+ + H^+$



Третья ступень:  $[Al(OH)_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + H^+$



Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо — по второй ступени и совсем слабо — по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствуют разбавление раствора и повышение температуры (в этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени).

**Гидролиз по аниону.** Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону.

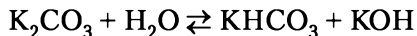
В ионно-молекулярной форме:  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

В молекулярной форме:  $CH_3COOK + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + KOH$

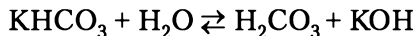
Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы  $OH^-$ , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ( $pH > 7$ ).

Соли, образованные слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

первая ступень  $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$



вторая ступень  $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$



Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая — слабо. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли  $KHCO_3$ . Водный раствор гидрокарбоната калия имеет щелочную реакцию ( $pH > 7$ ).

**Гидролиз по катиону и аниону.** Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону.

В ионно-молекулярной форме гидролиз ацетата аммония  $CH_3COONH_4$ :

по аниону  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

по катиону  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

суммарно  $CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$

В молекулярной форме:  $CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$

Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант диссоциации ( $K_d$ ).

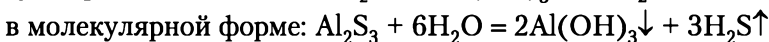
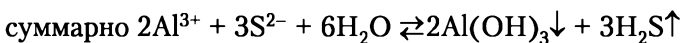
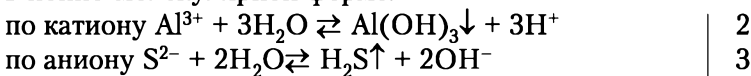
Если  $K_d$  (основания)  $> K_d$  (кислоты), то  $pH > 7$ ;

если  $K_d$  (основания)  $< K_d$  (кислоты), то  $pH < 7$ .

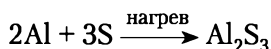
В случае гидролиза ацетата аммония ( $CH_3COONH_4$ ) константы диссоциации гидроксида аммония ( $NH_4OH$ ) и уксусной (этановой) кислоты ( $CH_3COOH$ ) соответственно равны  $1,75 \cdot 10^{-5}$  и  $1,79 \cdot 10^{-5}$ , т.е. практически равны и поэтому реакция водного раствора этой соли будет близка к нейтральной ( $pH \approx 7$ ).

Если в результате гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты образуются летучие продукты или малорастворимые осадки, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо. Например, гидролиз сульфида алюминия ( $Al_2S_3$ ) протекает следующим образом:

в ионно-молекулярной форме:



Поэтому сульфид алюминия ( $Al_2S_3$ ) не может существовать в присутствии влаги или в виде водных растворов, а может быть получен только «сухим способом», т.е. из элементов:



Он должен храниться в герметических сосудах, исключающих попадание влаги.

**Количественные характеристики реакций гидролиза.** Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза ( $\beta$ ), представляющая собой отношение концентрации гидролизированных молекул ( $c_{\text{гидр}}$ ) к исходной концентрации растворенных молекул электролита ( $c$ ) (выражается в процентах):

$$\beta = (c_{\text{гидр}}/c) \cdot 100\%.$$

Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры и при разбавлении раствора гидролизующейся соли.

Способность данной соли подвергаться гидролизу характеризуется константой гидролиза ( $K_h$ ). Чем больше эта величина, тем сильнее протекает гидролиз (при одинаковой температуре и той же концентрации соли).

Для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты ( $K_{d, \text{кисл}}$ ), для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, — с константой диссоциации основания ( $K_{d, \text{осн}}$ ), а для солей, образованных слабой

кислотой и слабым основанием, — с обеими этими константами следующими уравнениями:

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{д, кисл}};$$

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{д, осн}};$$

$$K_{\Gamma} = K_w / (K_{\text{д, кисл}} K_{\text{д, осн}}),$$

где  $K_w$  — ионное произведение воды, равное  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

Из этих уравнений следует, что чем слабее кислота или основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные ими соли.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$K_{\Gamma} = \beta^2 c \text{ или } \beta = \sqrt{K_{\Gamma} / c},$$

где  $c$  — концентрация растворенного вещества, моль/л.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем отличается раствор от химического соединения?
2. Какими способами следует выражать концентрацию раствора, чтобы она не зависела от температуры?
3. Зависит ли степень диссоциации электролита от концентрации раствора и от температуры?
4. Сколько ступенчатых констант диссоциации характеризуют диссоциацию гидрофосфата натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )?
5. Как и во сколько раз изменяется концентрация ионов  $\text{OH}^-$  при переходе от нейтрального раствора к раствору с  $\text{pH} = 12$ ?
6. Рассчитайте  $\text{pH}$  водного раствора гидроксида калия ( $\text{KOH}$ ) с концентрацией 0,01 моль/л.
7. Что будет происходить с осадком хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ), если в насыщенный раствор над ним вводить гидрат аммония ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), связывающий ионы серебра в комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ?
8. В чем заключается условие растворимости осадков по правилу произведения растворимости? Объясните растворение гидроксида магния ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) в хлороводородной (соляной) кислоте ( $\text{HCl}$ ) и хлориде аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В каком случае растворение происходит легче и почему?
9. Что такое гидролиз? В чем его отличие от диссоциации и гидратации?
10. Каковы количественные характеристики полноты протекания гидролиза?
11. До какой степени при обычных условиях протекает гидролиз многозарядных катионов и анионов? Как усилить или подавить гидролиз?

### Обучающие тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Вычислите массовую ( $w$ ), процентную (%), молярную ( $c_m$ ) концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов ( $c_s$ ) раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , полученного при растворении 20 г этой соли в 300 мл воды, если плотность полученного раствора равна 1,03 г/см<sup>3</sup>.

- 1) 6,7%, 0,19 и 0,38 моль/л;
- 2) 6,5%, 0,19 и 1,17 моль/л;

3) 6,5%, 0,19 и 0,57 моль/л;

4) 6,7%, 5,18 и 0,38 моль/л;

5) 6,7%, 0,19 и 0,57 моль/л.

2. Какой объем раствора щелочи с молярной концентрацией вещества эквивалентов 0,1 моль/л (0,1 н.) пойдет на нейтрализацию 10 мл раствора азотной кислоты с молярной концентрацией вещества эквивалентов 0,25 моль/л (0,25 М)?

1) 2,5 мл; 2) 25 мл; 3) 50 мл; 4) 0,025 мл; 5) 0,25 мл.

3. Смешали равные объемы растворов сильных кислот с pH 1 и pH 2. Чему равна концентрация ионов водорода (моль/л) в полученном растворе?

1)  $5,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2)  $5,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л; 3)  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 4)  $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 5)  $5,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

4. Определите pH раствора нашатырного спирта ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) при его концентрации 0,01 моль/л, если величина его константы диссоциации  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

1) 10,63; 2) 31; 3) 22; 4) 3,37; 5) 1,8.

5. Какое соединение получится при гидролизе соли  $\text{CuCl}_2$ ?

1)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ; 2)  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ; 3)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 4) гидролиза не будет; 5)  $\text{CuO}$ .

6. Какое соединение получится при гидролизе соли  $\text{K}_2\text{S}$ ?

1)  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2)  $\text{K}_2\text{O}_2$ ; 3)  $\text{KHS}$ ; 4) гидролиза не будет; 5)  $\text{K}_2\text{O}$ .

7. У какого из водных растворов солей  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KCl}$  кислая среда (pH < 7)?

1)  $\text{NaNO}_3$ ; 2)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 3)  $\text{K}_2\text{S}$ ; 4)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; 5)  $\text{KCl}$ .

8. Какие из пар солей: а)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ; б)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; в)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{ZnCl}_2$ ; г)  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; д)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  усиливают гидролиз друг друга?

1) а, б, г; 2) а, б, в; 3) б, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в, г.

9. К раствору  $\text{AlCl}_3$  добавили следующие вещества: а)  $\text{KOH}$ ; б)  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; г)  $\text{ZnCl}_2$ ; д)  $\text{FeSO}_4$ . В каких случаях гидролиз  $\text{AlCl}_3$  усиливается?

1) а, д; 2) б, в; 3) а, в; 4) в, г; 5) б, д.

10. В 1 л воды растворено 54 г глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Рассчитайте: а) изменение давления насыщенного пара над раствором ( $p^0 = 100$  кПа); б) изменение температуры кипения (эбулиоскопическая константа воды  $K_b = 0,52$  кг · К · моль<sup>-1</sup>); в) изменение температуры замерзания (криоскопическая константа воды  $K_f = 1,86$  кг · К · моль<sup>-1</sup>); г) осмотическое давление раствора при 298 К, учитывая, что 1 Дж/л = 1 кПа.

1) 1,6 кПа, 0,156 К, 0,558 К, 693,7 кПа;

2) 1,2 кПа, 0,555 К, 0,511 К, 115,5 кПа;

3) 2,6 кПа, 0,114 К, 0,491 К, 766,7 кПа;

4) 6,1 кПа, 0,225 К, 0,231 К, 824,2 кПа;

5) 2,1 кПа, 0,605 К, 0,059 К, 591,1 кПа.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (2).

Массовая концентрация показывает, сколько граммов вещества растворено в 100 г раствора. Ее выражают в долях единицы или в процентах. Для расчета массовой



концентрации  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в данном примере сначала необходимо найти массу раствора по заданной его плотности:

$$m_{\text{р-ра}} = V\rho = 300 \cdot 1,03 = 309 \text{ г.}$$

Зная массу раствора, вычисляют массовую концентрацию  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :

$$w_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = m_{\text{в-ва}}/m_{\text{р-ра}} = 20/309 = 0,065 \text{ или } 6,5\%.$$

Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества находится в 1 л раствора. Для расчета молярной концентрации раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в данном примере сначала необходимо найти молярную массу этого вещества ( $M_{\text{в-ва}}$ ):

$$M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2A_{\text{Al}} + 3 \cdot (A_{\text{S}} + 4 \cdot A_{\text{O}}) = 2 \cdot 27 + 3 \cdot (32 + 4 \cdot 16) = 342 \text{ г/моль.}$$

Затем находим молярную концентрацию этого вещества по следующей формуле:

$$c_{\text{в-ва}} = m_{\text{в-ва}}/(M_{\text{в-ва}} V) = 20/(342 \cdot 0,3) = 0,19 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация эквивалентов показывает, сколько молярных масс эквивалентов растворенного вещества, находится в 1 л раствора. Для расчета молярной концентрации эквивалентов раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в данном примере сначала необходимо найти молярную массу этого вещества ( $M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342 \text{ г/моль}$ ), затем молярную массу эквивалентов этого вещества.

Молярная масса эквивалентов ( $M_{\text{Э}}$ ) для различных веществ может быть рассчитана по следующим формулам:

$$M_{\text{Э основания}} = M_{\text{основания}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксидных групп};$$

$$M_{\text{Э кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{число замещаемых в реакции атомов водорода};$$

$$M_{\text{Э соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на его заряд};$$

$$M_{\text{Э ок/восст}} = M_{\text{ок/восст}} / \text{количество принятых (отданных) электронов}.$$

Учитывая то, что  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  является солью, содержащей два атома алюминия с зарядом  $3+$ , молярная масса ее эквивалентов по вышеприведенной формуле будет равна

$$M_{\text{Э Al}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}/2 \cdot 3 = 342/6 = 57 \text{ г-экв/моль.}$$

Отсюда молярная концентрация вещества эквивалентов данного в примере раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  равна

$$c_{\text{Э}} = m_{\text{в-ва}}/(M_{\text{Э}} V) = 20/(57 \cdot 0,3) = 1,17 \text{ моль/л.}$$

## 2. Правильный ответ (2).

Если концентрация раствора выражена в молярной концентрации эквивалентов ( $c_{\text{Э}}$ ), то произведение его объема ( $V$ ) на эту величину представляет собой количество эквивалентов вещества в данном объеме раствора. По закону эквивалентов при проведении реакции нейтрализации на определенное количество эквивалентов щелочи потребуется равное количество эквивалентов кислоты, поэтому справедливо равенство

$$c_{1\text{Э}} V_1 = c_{2\text{Э}} V_2.$$

Из этого равенства следует, что

$$V_{\text{щелочи}} = c_{\text{Э кислоты}} V_{\text{кислоты}}/c_{\text{Э щелочи}} = 0,25 \cdot 10/0,1 = 25 \text{ мл.}$$

Таким образом, для проведения реакции нейтрализации потребуется 25 мл раствора щелочи с заданной концентрацией.

**3. Правильный ответ (5).**

Согласно определению  $pH = -\lg[H^+]$ , следовательно, концентрация ионов водорода в этих растворах будет  $10^{-1}$  и  $10^{-2}$  моль/л или 0,1 и 0,01 моль/л соответственно. При смешивании равных объемов этих растворов общий объем смеси увеличится в 2 раза и, следовательно, концентрация ионов водорода будет меньше в 2 раза по сравнению с исходными концентрациями.

$$[H^+] = ([H^+]_1 + [H^+]_2)/2 = (0,1 + 0,01)/2 = 0,11/2 = 0,055 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

**4. Правильный ответ (1).**

Гидроксид аммония — слабый электролит и в растворах диссоциирует не полностью по следующему уравнению:



В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации слабого электролита ( $\alpha$ ) равна

$$\alpha = \sqrt{K_d/c}.$$

Подставляя значение  $K_d$  в это уравнение, получим

$$\alpha = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5}/0,01} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация ионов  $OH^-$  равна

$$[OH^-] = \alpha c = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

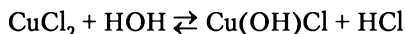
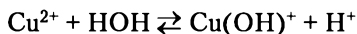
Так как  $NH_4OH$  является основанием, то в данном случае водородный показатель равен

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg[OH^-]) = 14 - (-\lg(4,24 \cdot 10^{-4})) = 14 - 3,37 = 10,63.$$

**5. Правильный ответ (2).**

Гидролиз — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону, а сильного основания и слабой кислоты — по аниону. Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом слабого основания или анионом сильной кислоты, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей.

Так как соль  $CuCl_2$  образована катионом слабого основания ( $Cu(OH)_2$ ) и анионом сильной кислоты ( $HCl$ ), то ее гидролиз в растворе будет протекать по первой ступени по катиону с образованием основной соли меди  $Cu(OH)Cl$ :



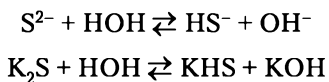
Так как в результате гидролиза данной соли также образуется кислота, то pH этого раствора меньше 7 ( $pH < 7$ ). Дальнейший гидролиз указанной соли (по второй ступени) с образованием  $Cu(OH)_2$  практически не протекает.

**6. Правильный ответ (3).**

Гидролиз — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону, а силь-

ного основания и слабой кислоты — по аниону. Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом слабого основания или анионом сильной кислоты, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей.

Так как соль  $K_2S$  образована катионом сильного основания ( $KOH$ ) и анионом слабой кислоты ( $H_2S$ ), то ее гидролиз в растворе будет протекать по первой ступени по аниону с образованием кислой соли калия  $KHS$ :



Так как в результате гидролиза данной соли также образуется основание, то  $pH$  этого раствора больше 7 ( $pH > 7$ ). Дальнейший гидролиз указанной соли (по второй ступени) с образованием  $H_2S$  практически не протекает.

#### 7. Правильный ответ (4).

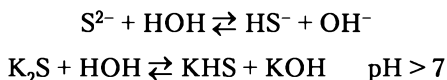
Гидролиз — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением  $pH$  раствора. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону, а катионом сильного основания и анионом слабой кислоты — по аниону. Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом слабого основания или анионом сильной кислоты, протекает ступенчато через стадии образования основных солей.

Для ответа на поставленный вопрос необходимо написать уравнения гидролиза всех указанных солей и выбрать то, в результате которого образуется кислота ( $pH < 7$ ).

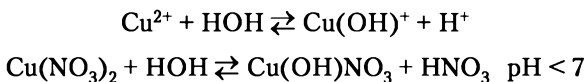
а) Соль  $NaNO_3$  образована катионом сильного основания  $NaOH$  и анионом сильной кислоты  $HNO_3$ , следовательно, гидролизу не подвергается ( $pH 7$ ).

б) Соль  $K_2CO_3$  образована катионом сильного основания  $KOH$  и анионом слабой кислоты  $H_2CO_3$ , следовательно, гидролизует по аниону.

в) Соль  $K_2S$  образована катионом сильного основания  $KOH$  и анионом слабой кислоты  $H_2S$ , следовательно, гидролизует также по аниону:



г) Соль  $Cu(NO_3)_2$  образована катионом слабого основания  $Cu(OH)_2$  и анионом сильной кислоты  $HNO_3$ , следовательно, гидролизует по катиону:



д) Соль  $KCl$  образована катионом сильного основания  $KOH$  и анионом сильной кислоты  $HCl$ , следовательно, гидролизу не подвергается ( $pH 7$ ).

Из приведенных уравнений следует, что только при гидролизе  $Cu(NO_3)_2$  выделяется кислота и, следовательно,  $pH$  этого раствора меньше 7 ( $pH < 7$ ).

#### 8. Правильный ответ (1).

Усиливать гидролиз друг друга будут соли, гидролизующиеся по разным типам — анионному и катионному. В первом случае образуется щелочь, а во втором кислота, которые нейтрализуют друг друга. Так как в результате этого происходит удаление продуктов гидролиза, то равновесия реакций смещаются в сторону продуктов и новые порции солей будут гидролизываться. Следовательно, задача сводится к определению типа, по которому будет протекать гидролиз указанных пар солей. Усиление гидролиза будет происходить только при разных типах гидролиза у этих солей. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону, а катионом сильного основания и анионом слабой кислоты — по аниону.

а) Соль  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  образована катионом слабого основания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и анионом сильной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следовательно, гидролизуется по катиону. Соль  $\text{Na}_2\text{S}$  образована катионом сильного основания  $\text{NaOH}$  и анионом слабой кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ , следовательно, гидролизуется по аниону.

б) Соль  $\text{FeCl}_3$  образована катионом слабого основания  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и анионом сильной кислоты  $\text{HCl}$ , следовательно, гидролизуется по катиону. Соль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  образована катионом сильного основания  $\text{NaOH}$  и анионом слабой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , следовательно, гидролизуется по аниону.

в) Соль  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  образована катионом слабого основания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и анионом сильной кислоты  $\text{HNO}_3$ , следовательно, гидролизуется по катиону. Соль  $\text{ZnCl}_2$  образована катионом слабого основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и анионом сильной кислоты  $\text{HCl}$ , следовательно, гидролизуется по катиону.

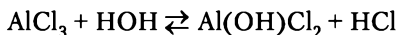
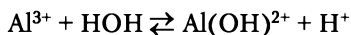
г) Соль  $\text{CrCl}_3$  образована катионом слабого основания  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и анионом сильной кислоты  $\text{HCl}$ , следовательно, гидролизуется по катиону. Соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образована катионом сильного основания  $\text{NaOH}$  и анионом слабой кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , следовательно, гидролизуется по аниону.

д) Соль  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  образована катионом слабого основания  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и анионом сильной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следовательно, гидролизуется по катиону. Соль  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  образована катионом сильного основания  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и анионом сильной кислоты  $\text{HNO}_3$ , следовательно, гидролизу не подвергается.

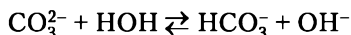
Из всего вышеизложенного только у следующих пар веществ наблюдаются разные типы гидролиза:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Следовательно, эти вещества усиливают гидролиз друг друга.

### 9. Правильный ответ (3).

Так как соль  $\text{AlCl}_3$  образована катионом слабого основания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и анионом сильной кислоты  $\text{HCl}$ , то она гидролизуется по катиону:



В результате гидролиза образуются основная соль алюминия и хлороводородная (соляная) кислота. Усилить гидролиз, согласно принципу Ле Шателье, можно связыванием  $\text{HCl}$ . Таким образом, задача сводится к обнаружению вещества, взаимодействующего с этой кислотой. Из всех перечисленных соединений с кислотой может реагировать щелочь  $\text{KOH}$  и соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так как она образована катионом сильного основания  $\text{NaOH}$  и анионом слабой кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и поэтому гидролизуется по анионному типу с образованием сильного основания:



Другие приведенные в примере соли ( $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{FeSO}_4$ ) образованы катионами слабых оснований ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) и анионами сильных кислот ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и гидролизуются по катионному типу с выделением соответствующих сильных кислот. Таким образом, введение в раствор  $\text{KOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  усиливает гидролиз  $\text{AlCl}_3$ .

### 10. Правильный ответ (1).

Согласно первому закону Рауля, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\chi_{\text{в-ва}} = (p^0 - p)/p^0,$$

где  $\chi_{\text{в-ва}}$  — мольная доля растворенного вещества;  $p^0$  и  $p$  — давление насыщенного пара чистого растворителя и растворителя над раствором.

Отсюда изменение давления насыщенного пара над раствором равно

$$\Delta p = p^0 \chi_{\text{в-ва}}.$$

Таким образом, задача сводится к определению мольной доли растворенного вещества. Молярные массы глюкозы и воды равны:

$$M_{\text{глюкозы}} = 6A_{\text{C}} + 12A_{\text{H}} + 6A_{\text{O}} = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{воды}} = 2A_{\text{H}} + A_{\text{O}} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, количество молей глюкозы, которое было растворено в 1 л воды, составляет

$$n_1 = m/M = 54/180 = 0,3 \text{ моль}.$$

Так как масса 1 л чистой воды равна 1000 г, то количество ее молей будет равно

$$n_2 = m/M = 1000/18 = 55,56 \text{ моль}.$$

Отсюда мольная доля растворенной глюкозы составит следующую величину:

$$\chi_{\text{глюкозы}} = n_1/n_2 = 0,3/55,56 = 0,016.$$

Изменение давления насыщенного пара над этим раствором составит

$$\Delta p = p^0 \chi_{\text{в-ва}} = 100 \cdot 0,016 = 1,6 \text{ кПа}.$$

Повышение температуры кипения ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) и понижение температуры замерзания ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) раствора пропорционально его моляльности ( $c_m$ ), т.е. количеству молей вещества, растворенного в 1000 г растворителя.

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} c_m;$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m.$$

Следовательно, задача сводится к определению моляльности полученного раствора. Так как для получения раствора было взято 54 г глюкозы, что составило, согласно предыдущему расчету, 0,3 моля, а количество растворителя (воды) составляло 1 л или 1000 г, моляльность этого раствора равна 0,3 моль/1000 г растворителя.

Подставляя это значение в вышеприведенные формулы, найдем изменение температуры кипения и замерзания данного раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} c_m = 0,52 \cdot 0,3 = 0,156 \text{ К};$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m = 1,86 \cdot 0,3 = 0,558 \text{ К}.$$

Осмотическое давление раствора ( $\pi$ ) выражается уравнением

$$\pi = cRT,$$

где  $c$  — молярная концентрация раствора, моль/л;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К);  $T$  — температура, К.

Так как в приведенное уравнение входит молярная концентрация раствора, не заданная в условиях задачи, то ее необходимо предварительно определить для расчета осмотического давления данного раствора.

Из условия известно, что 54 г (0,3 моля) глюкозы было растворено в 1 л или 1000 г воды. При растворении общая масса раствора составит 1054 г. Примем, что плотность полученного раствора равна плотности воды (1 г/см<sup>3</sup>) и отсюда объем полученного раствора равен 1054 мл. Тогда для определения молярности данного раствора составим пропорцию:

В 1054 мл раствора растворено 0,3 моль глюкозы.

В 1000 мл раствора будет растворено  $x$  молей глюкозы.

Отсюда  $x = (0,3 \cdot 1000) / 1054 = 0,28$  моль/л.

Подставляя полученное значение в вышеуказанное уравнение, найдем величину осмотического давления данного раствора:

$$\pi = cRT = 0,28 \cdot 8,314 \cdot 298 = 693,7 \text{ Дж/л.}$$

С учетом того, что 1 Дж/л = 1 кПа, осмотическое давление данного раствора равно 693,7 кПа.

## Примеры решения задач

1. Определите массовую (процентную) ( $w, \%$ ) концентрацию, молярную ( $c_v$ ) концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов ( $c_z$ ) раствора хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), полученного при растворении 14,6 г этой соли в 100 мл воды (плотность раствора равна 1,146 г/см<sup>3</sup>).

*Решение.* Массовая концентрация показывает, сколько граммов вещества растворено в 100 г раствора. Ее выражают в долях единицы или в процентах. Для расчета массовой концентрации  $\text{CaCl}_2$  в данном примере сначала необходимо найти массу раствора по заданной его плотности:

$$m_{\text{р-ра}} = V\rho = 100 \cdot 1,146 = 114,6 \text{ г.}$$

Зная массу раствора, вычисляют массовую концентрацию  $\text{CaCl}_2$ :

$$w_{\text{CaCl}_2} = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}} = 14,6 / 114,6 = 0,127 \text{ или } 12,7\%.$$

Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества, находится в 1 л раствора. Для расчета молярной концентрации раствора  $\text{CaCl}_2$  в данном примере сначала необходимо найти молярную массу этого вещества ( $M_{\text{в-ва}}$ ):

$$M_{\text{CaCl}_2} = A_{\text{Ca}} + 2A_{\text{Cl}} = 40 + 2 \cdot 35,5 = 111 \text{ г/моль.}$$

Затем находим молярную концентрацию этого вещества по следующей формуле:

$$c_v = m_{\text{в-ва}} / (M_{\text{в-ва}} V) = 14,6 / (111 \cdot 0,1) = 1,32 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация вещества эквивалентов показывает, сколько молярных масс эквивалентов растворенного вещества находится в 1 л раствора. Для расчета молярной концентрации вещества эквивалентов раствора  $\text{CaCl}_2$  в данном примере сначала необходимо найти молярную массу этого вещества ( $M_{\text{CaCl}_2} = 111$  г/моль), затем молярную массу эквивалентов этого вещества.

Молярная масса вещества эквивалентов ( $M_z$ ) для различных веществ может быть рассчитана по следующим формулам:

$$M_{z \text{ основания}} = M_{\text{основания}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксидных групп};$$

$$M_{z \text{ кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{число замещаемых в реакции атомов водорода};$$

$$M_{z \text{ соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на его заряд};$$

$$M_{z \text{ ок/восст}} = M_{\text{ок/восст}} / \text{количество принятых (отданных) электронов.}$$

С учетом того, что  $\text{CaCl}_2$  является солью, содержащей один атом кальция с зарядом +2, молярная масса ее эквивалентов по вышеприведенной формуле будет равна

$$M_{z \text{ CaCl}_2} = M_{\text{CaCl}_2} / 1 \cdot 2 = 111 / 2 = 55,5 \text{ г-эquiv/моль.}$$

Следовательно, молярная концентрация вещества эквивалентов данного раствора  $\text{CaCl}_2$  составляет

$$c_3 = m_{\text{в-ва}} / (M_{\text{Э в-ва}} V) = 14,6 / (55,5 \cdot 0,1) = 2,63 \text{ моль/л.}$$

2. Какой объем раствора гидроксида калия (KOH) с молярной концентрацией вещества эквивалентов 1 моль/л требуется для приготовления 95 мл раствора KOH с молярной концентрацией вещества эквивалентов 0,55 моль/л?

*Решение.* Если концентрация раствора выражена в молярной концентрации вещества эквивалентов ( $c_3$ ), то произведение его объема ( $V$ ) на эту величину представляет собой количество эквивалентов вещества в данном объеме раствора. Так как в процессе разведения количество вещества эквивалентов не изменяется, то справедливо равенство

$$c_{13} V_1 = c_{23} V_2.$$

Из этого равенства следует, что

$$V_1 = c_{23} V_2 / c_{13} = 0,55 \cdot 95 / 1 = 52,25 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 95 мл раствора KOH с молярной концентрацией вещества эквивалентов 0,55 моль/л необходимо взять 52,25 мл раствора KOH с молярной концентрацией вещества эквивалентов 1 моль/л.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите массовую ( $w$ ), процентную (%), молярную ( $c_v$ ) концентрацию и молярную концентрацию вещества эквивалентов ( $c_3$ ) раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , полученного при растворении 20 г этой соли в 300 мл воды, если его плотность равна  $1,03 \text{ г/см}^3$ .

2. Какой объем раствора щелочи с молярной концентрацией вещества эквивалентов 0,1 моль/л пойдет на нейтрализацию 10 мл раствора азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) с молярной концентрацией вещества эквивалентов 0,25 моль/л?

3. Определите pH раствора нашатырного спирта ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с концентрацией 0,01 моль/л, если величина его константы диссоциации  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

4. Смешали равные объемы растворов сильных кислот с pH 1 и pH 2. Чему равна концентрация ионов водорода (моль/л) в полученном растворе?

5. У какого из водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KCl}$  кислая среда (pH < 7)? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

6. Какие из пар солей: а)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ; б)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; в)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{ZnCl}_2$ ; г)  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; д)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  усиливают гидролиз друг друга? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

7. В 1 л воды растворено 54 г глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Рассчитайте: а) изменение давления насыщенного пара над раствором ( $p^0 = 100 \text{ кПа}$ ); б) изменение температуры кипения (эбулиоскопическая константа воды  $K_3 = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$ ); в) изменение температуры замерзания (криоскопическая константа воды  $K_ж = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$ ); г) осмотическое давление раствора при 298 К, учитывая, что  $1 \text{ Дж/л} = 1 \text{ кПа}$ .

8. Вычислите температуру кристаллизации 3% водного раствора этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), если криоскопическая константа воды равна  $1,86 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$ .

9. Вычислите температуру кипения 10%-ного бензольного раствора нафталина ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), если температура кипения растворителя равна  $80,2^\circ\text{C}$ , а эбулиоскопическая константа бензола равна  $2,53 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$ .



10. Определите pH раствора гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) с концентрацией 0,05 моль/л.
11. Какая масса раствора гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) с массовой долей вещества 4% требуется для полной нейтрализации 30 г раствора хлороводородной кислоты с массовой долей вещества 5%?
12. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза водных растворов нитрата алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) и карбоната калия ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Как будет протекать совместный гидролиз этих солей?
13. Определите pH раствора уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) с концентрацией 0,1 моль/л, если величина ее константы диссоциации  $K_d = 2,1 \cdot 10^{-4}$ .
14. Осмотическое давление раствора, в 200 мл которого содержится 4,3 г растворенного неэлектролита, при 27°C равно 250 кПа. Вычислите молярную массу растворенного вещества.
15. Рассчитайте осмотическое давление при температуре 20°C растворов сахарозы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) и уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), содержащих по 186 г соответствующего вещества в 1 л раствора. В каком случае осмотическое давление будет наибольшим?
16. При какой температуре будут замерзать и кипеть водные растворы хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ), хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) и сульфата цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) с концентрациями 0,5 моль/л, если криоскопическая и эбулиоскопическая константы воды соответственно составляют 1,86 и 0,52 кг · К/моль?
17. К раствору объемом 10 мл, содержащему  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  с концентрацией 0,05 М и  $\text{KCN}$  с концентрацией 0,1 М, добавили 90 мл раствора иодида калия  $\text{KI}$  с концентрацией 1,0 М. Разрушится ли комплекс за счет образования осадка  $\text{AgI}$ ?
18. Растворимость малорастворимого электролита фосфата серебра  $\text{AgPO}_4$  в воде при 20°C равна  $6,15 \cdot 10^{-3}$  г/л. Определите ПР.  
Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Глава 9

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ, вследствие перемещения электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим, называются *окислительно-восстановительными*.

Под степенью окисления понимается *условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения о том, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна*. Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью — положительные. Степень окисления — формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью. Например, в органических соединениях углерод всегда четырехвалентен, а степень окисления атома углерода в соединениях  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  соответственно равна  $-4$ ,  $-2$  и  $+2$ .

Для вычисления степени окисления химического элемента следует учитывать следующие положения.

1. Степени окисления простых веществ равны нулю ( $\text{Na}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2^0$ ,  $\text{Cl}_2^0$  и т.д.).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю, а в ионе — заряду иона.
3. Постоянную степень окисления в соединениях имеют атомы: водорода ( $+1$ ), кроме гидридов  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др., где его степень окисления ( $-1$ ), щелочных металлов (группа 1 Периодической системы) — ( $+1$ ); щелочно-земельных металлов группы 2 ( $+2$ ); кислорода ( $-2$ ), кроме  $\text{OF}_2$ , где степень окисления кислорода ( $+2$ ), и пероксидов. Например:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , и т.п., где степень окисления кислорода  $-1$ .
4. Степень окисления элементов групп металлов групп 3–12 в основном находится в пределах  $2-3$ , иногда  $4$ ,  $5$  и редко более.
5. Низшая (наименьшая) степень окисления неметаллов равна номеру группы ( $13-17$ ), в которой данный элемент находится в 18-групповой Периодической таблице за вычетом 18 (номер группы благородных газов — 18). Низшая степень окисления металлов равна нулю.

### Примеры степеней окисления

1. В молекуле нитрита калия ( $\text{KNO}_2$ ) степень окисления ( $x$ ) атома азота (N) составляет

$$(+1) + x + 2(-2) = 0, \quad x = +3.$$

2. В молекуле серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) степень окисления ( $x$ ) атома серы (S) составляет

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0, \quad x = +6.$$

3. В анионе  $\text{HPO}_4^{2-}$  степень окисления ( $x$ ) атома фосфора (P) составляет:

$$(+1) + x + 4(-2) = -2, \quad x = +5.$$

4. В комплексном ионе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  степень окисления ( $x$ ) атома железа (Fe) составляет

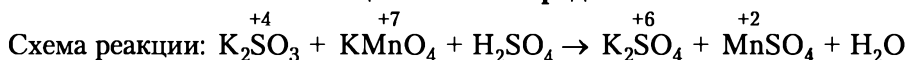
$$x + 6(-1) = -3, \quad x = +3.$$

### Примеры окислительно-восстановительных реакций

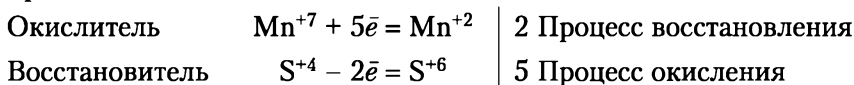
**1. Реакции с участием перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) в качестве окислителя**

При взаимодействии  $\text{KMnO}_4$  с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

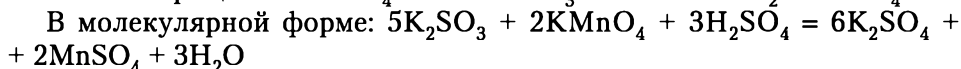
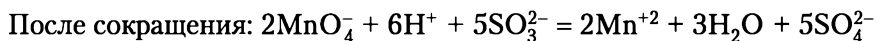
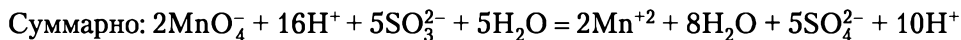
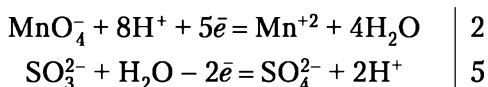
#### Реакции в кислой среде



Электронный баланс:

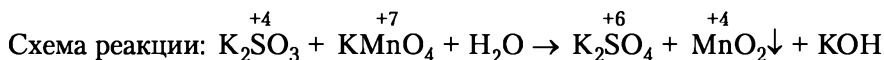


Ионно-электронный баланс:

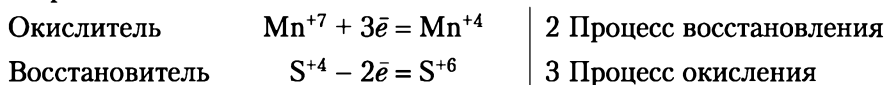


Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается при добавлении раствора  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

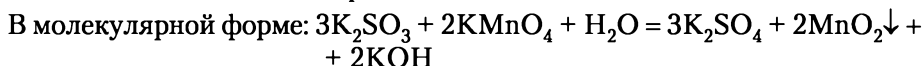
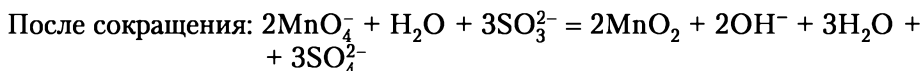
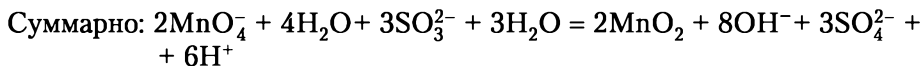
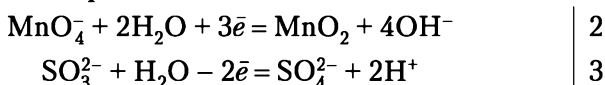
#### Реакции в нейтральной среде



Электронный баланс:

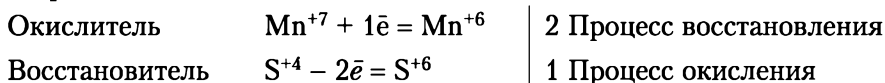
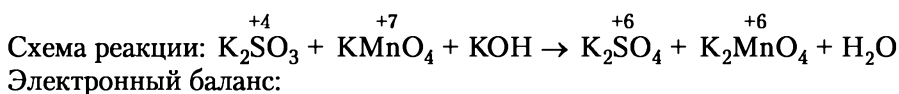


Ионно-электронный баланс:

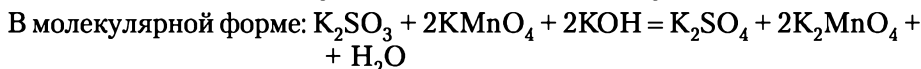
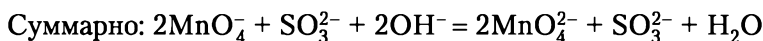
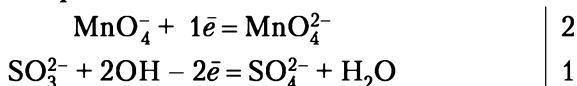


Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  изменяет цвет. Наблюдается выпадение бурого осадка диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ .

### Реакции в щелочной среде



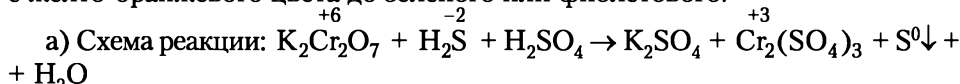
Ионно-электронный баланс:



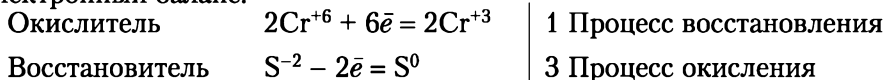
Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  превращается в раствор  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  изумрудного цвета.

## 2. Реакции с участием дихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) в качестве окислителя

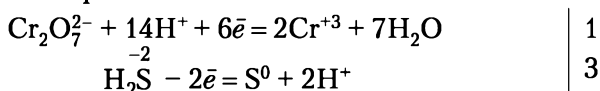
Степень окисления хрома в этом соединении в данном случае понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

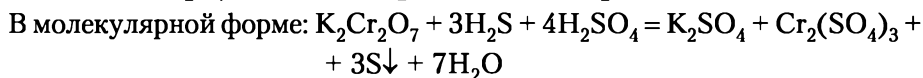
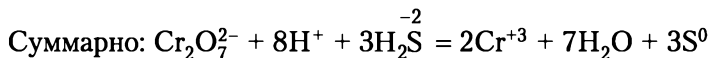


Электронный баланс:

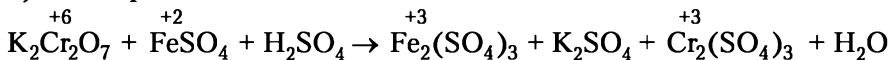


Ионно-электронный баланс:

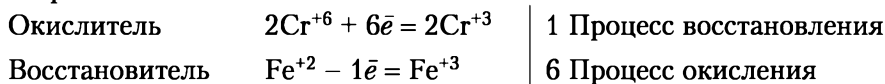




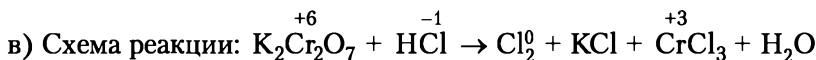
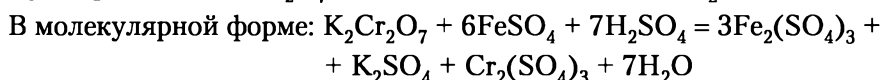
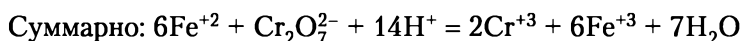
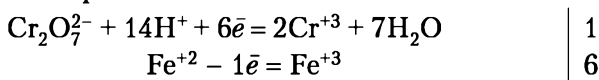
б) Схема реакции:



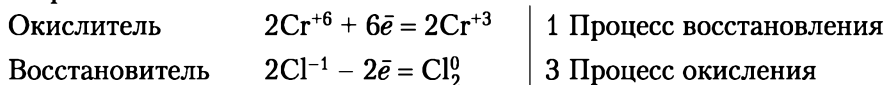
Электронный баланс:



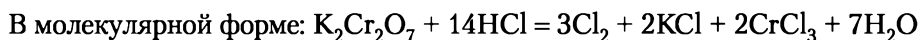
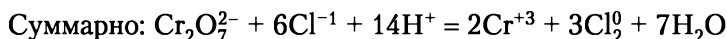
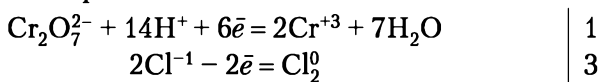
Ионно-электронный баланс:



Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



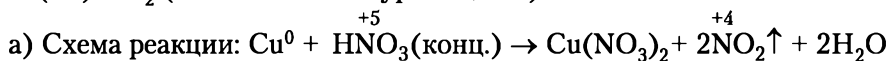
### 3. Окислительные свойства азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ )

Азотная кислота характеризуется сильно выраженными окислитель-

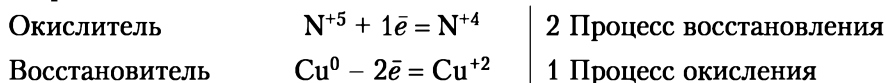
ными свойствами. Окислителем в молекуле азотной кислоты является  $\text{N}^{+5}$ , который в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  и силы восстановителя (например, активности металла) принимает от одного до восьми электронов, образуя соответственно соединения  $\text{NO}_2^{+4}$ ,  $\text{NO}^{+2}$ ,  $\text{N}_2\text{O}^{+1}$ ,  $\text{N}_2\text{O}^0$  и  $\text{NH}_3^{-3}$  (в кислой среде нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Какое из этих веществ образуется, зависит от природы восстановителя и от условий реакции, прежде всего, от концентрации кислоты. Чем выше концентрация  $\text{HNO}_3$ , тем менее глубоко она восстанавливается, но водород при этом не выделяется.

Концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует некоторые металлы ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и др.), образуя на их поверхности защитную пленку из оксидов

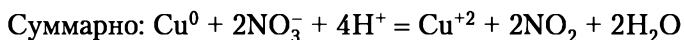
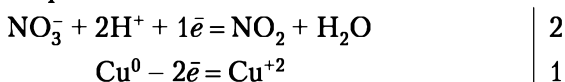
и солей — нитратов, препятствующую растворению металла (поэтому ее можно перевозить в железных цистернах). При реакции концентрированной  $\text{HNO}_3$  с металлами и неметаллами чаще всего выделяется оксид азота(IV)  $\text{NO}_2$  (токсичный газ бурого цвета).



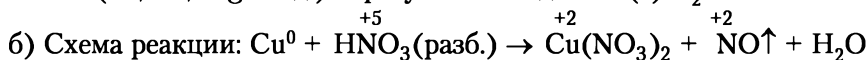
Электронный баланс:



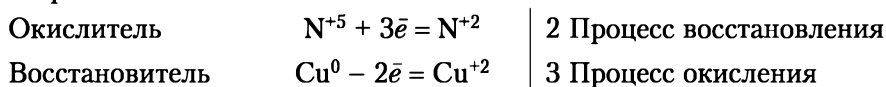
Ионно-электронный баланс:



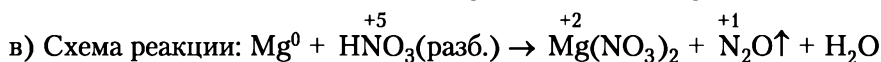
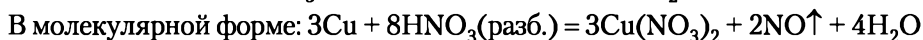
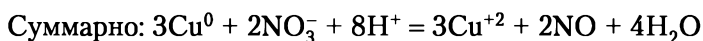
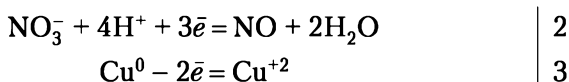
При взаимодействии разбавленной  $\text{HNO}_3$  с малоактивными металлами (например,  $\text{Cu}$ ) выделяется оксид азота(II)  $\text{NO}$ . В случае более активных металлов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  и т.д.) образуется оксид азота(I)  $\text{N}_2\text{O}$ .



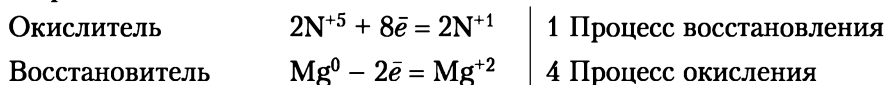
Электронный баланс:



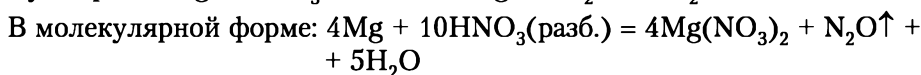
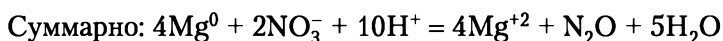
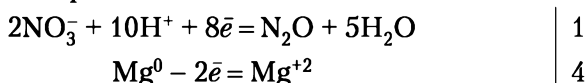
Электронно-ионный баланс:



Электронный баланс:



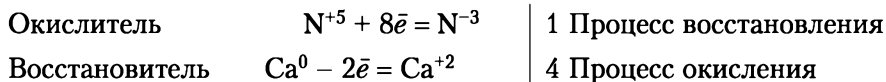
Ионно-электронный баланс:



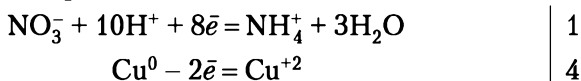
Сильно разбавленная  $\text{HNO}_3$  взаимодействует с активными металлами (Zn, Mg, Ca, Al и т.п.) с образованием аммиака ( $\text{NH}_3$ ), реагирующего с азотной кислотой и образующего в кислой среде соль — нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

г) Схема реакции:  $\text{Ca}^0 + \text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



Суммарно:  $4\text{Ca}^0 + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{+2} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

В молекулярной форме:  $4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) = 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

#### 4. Пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в окислительно-восстановительных реакциях

Степень окисления атомов кислорода в  $\text{H}_2\text{O}_2$  равна  $-1$ , т.е. имеет промежуточное значение между его степенями окисления в простом веществе (0) и в молекуле воды ( $-2$ ). Поэтому  $\text{H}_2\text{O}_2$  обладает свойствами, как окислителя, так и восстановителя, хотя его окислительные свойства выражены более четко, чем восстановительные.

Окислительно-восстановительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$  выражают следующими электронными и ионно-электронными уравнениями.

Электронные уравнения:

Окислитель  $2\text{O}^{-1} + 2\bar{e} = 2\text{O}^{2-}$

Восстановитель  $2\text{O}^{-1} - 2\bar{e} = \text{O}_2^0$

Ионно-электронные уравнения в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ):

Окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$

Восстановитель  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{O}_2$

Ионно-электронные уравнения в щелочной среде ( $\text{pH} > 7$ ):

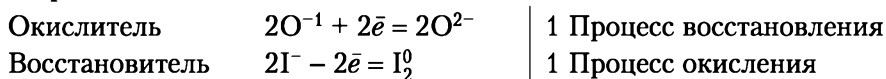
Окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$

Восстановитель  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

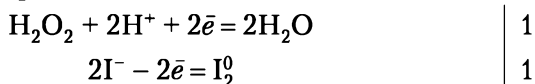
а) Обычно пероксид водорода используют как окислитель:

Схема реакции:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:





Суммарно:  $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{I}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$

В молекулярной форме:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$

б) При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя молекулы кислорода и воду:

Схема реакции:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \overset{+7}{\text{KMnO}_4} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2^0\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \overset{+2}{\text{MnSO}_4} + \text{H}_2\text{O}$

Электронный баланс:

Окислитель	$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$	2 Процесс восстановления 5 Процесс окисления
Восстановитель	$2\text{O}^{-1} - 2\bar{e} = \text{O}_2^0$	

Ионно-электронный баланс:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	2 5
$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{O}_2$	

Суммарно:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{+2} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 + 10\text{H}^+$

После сокращения числа протонов:

$$2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{+2} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$$

В молекулярной форме:  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие атомы имеют постоянные степени окисления?
2. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия.
3. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием дихромата калия.
4. Каковы окислительные свойства азотной кислоты?
5. Каковы окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода? Приведите примеры уравнений, выражающих эти свойства.

## Примеры решения задач

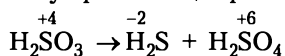
1. Составьте уравнение реакции диспропорционирования сернистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) с учетом того, что элемент сера приобретает в продуктах реакции низшую и высшую степени окисления.

**Решение.** Реакции диспропорционирования являются разновидностью окислительно-восстановительных реакций, в которых атомы одного и того же элемента одновременно окисляются и восстанавливаются, что может происходить с атомами элементов, находящимися в промежуточной степени окисления.

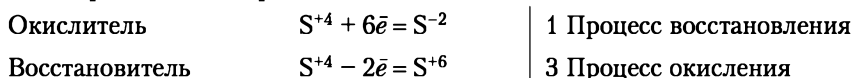
Степень окисления серы в  $\text{H}_2\text{SO}_3$  равна +4, т.е. промежуточная. Следовательно, сернистая кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) способна диспропорционировать.

В этом случае из одного вещества с промежуточной степенью окисления получаются два вещества, одно с большей степенью окисления, а другое — с меньшей. В данном примере в одном соединении сера приобретает максимальную, а в другом минимальную степень окисления. Так как сера находится в группе 16 Периодической системы на 8 групп, то ее высшая степень окисления равна +6. Низшая степень окисления серы равна номеру группы Периодической системы на 8 групп, в которой находится элемент, за вычетом 8, т.е. в данном случае равна  $6 - 8 = -2$ . Таким степеням окисления серы отвечают следующие соединения:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со степенью окисления серы +6 и  $\text{H}_2\text{S}$  со степенью окисления серы -2.

Запишем молекулярную схему протекающей реакции диспропорционирования:



Для расстановки коэффициентов в уравнении данной окислительно-восстановительной реакции напомним электронные уравнения с учетом того, что количество отданных и принятых электронов должно быть одинаковым.



Суммарно:  $4\text{S}^{+4} = \text{S}^{-2} + 3\text{S}^{+6}$

В молекулярной форме:  $4\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Какие из следующих веществ:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в зависимости от условий реакций могут быть как окислителями, так и восстановителями? Ответ обоснуйте расчетом степеней окисления атомов элементов.

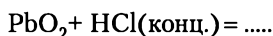
2. Может ли осуществиться реакция между следующими соединениями:  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{PH}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{HNO}_3$ ? Приведите соответствующие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций.

3. Если через раскаленный карбид кальция пропустить пары воды, то продуктами реакции являются карбонат кальция, диоксид углерода и водород. Отрадите в электронных уравнениях изменение степени окисления атомов окислителя и восстановителя. Составьте уравнение этой реакции. Как она протекает в обычных условиях?

4. Карбиды кальция и кремния (карборунд) получают при накаливании в электрической печи соответствующих оксидов с углеродом. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций. К какому типу окислительно-восстановительных процессов они относятся?

5. Роданид калия ( $\text{KSCN}$ ) можно получить: а) при взаимодействии цианида калия с дисульфидом аммония; б) при кипячении его раствора с серой. Отрадите в электронных уравнениях изменения степеней окисления углерода и серы в этих реакциях и напишите их уравнения.

6. На основании электронных уравнений закончите уравнения реакций:



7. Олово растворяется в концентрированной хлороводородной ( $\text{HCl}$ ) кислоте, тогда как растворение в ней свинца протекает с трудом. Чем можно это объяснить?

Составьте уравнения реакций растворения свинца в концентрированном растворе NaOH, а олова в концентрированной азотной кислоте.

8. Какая степень окисления наиболее характерна для свинца? Почему? Перевод свинца(II) в степень окисления(IV) возможен только в реакции с очень сильными окислителями. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции хлора с ацетатом свинца в щелочной среде.

9. Что образуется при нагревании солей аммония? Покажите это на примере разложения фосфата и дихромата аммония. Напишите уравнения реакций.

10. Азот можно получить в результате: а) разложения нитрита аммония; б) окисления сульфата аммония азотной кислотой; в) при осторожном нагревании смеси порошка нитрата калия (калийной селитры) и железных опилок, которые окисляются до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . На основании электронных уравнений составьте молекулярные уравнения этих реакций.

11. Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций: а) сурьмы с концентрированной азотной кислотой; б) мышьяка с хлором в водной среде. Учтите максимальное окисление элементов в результате этих реакций.

12. Какой из газообразных гидридов элементов группы 15 наилучший восстановитель? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции арсина с азотной кислотой, имея ввиду максимальное окисление мышьяка.

13. Чему равна степень окисления кислорода в соединениях:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{KO}_3$ ? Пероксид натрия поглощает аммиак, максимально его окисляя. Составьте электронные и молекулярное уравнение этой реакции.

14. Почему пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций пероксида водорода: а) с раствором KI; б) с подкисленным серной кислотой водным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Глава 10

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия изучает процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, называемые **электрохимическими процессами**. Эти процессы можно разделить на две основные группы:

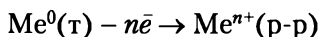
а) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);

б) процессы превращения электрической энергии в химическую (при электролизе).

### Стандартный электродный потенциал.

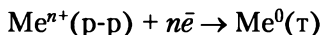
Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником, и электролита между ними. В электрохимии электродом принято считать любой проводящий электроны материал (металлы, графит и т.д.), находящийся в контакте с электролитом, что называют **полужаментом**.

При погружении металла в раствор собственной соли у поверхности раздела на границе металл — раствор возникает электрический потенциал вследствие образования **двойного электрического слоя** (рис. 10.1). В случае активного металла возможен переход его атомов, легко оставляющих электроны на электроде, из металла в раствор в виде катионов, т.е. процесс окисления:



За счет этого в растворе появляется избыток катионов, а на металле — электронов. Поверхностный слой металла заряжается отрицательно, а граничный с ним слой раствора — положительно.

Для пассивного металла, ионы которого в растворе электролита энергично принимают электроны, наблюдается обратный переход, т.е. процесс восстановления:



Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия, называется **равновесным электродным потенциалом** ( $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ ).

Непосредственно измерить величину этого потенциала нельзя. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, измеренными по отношению к потенциалу нормального водородного электрода, величина которого условно приравнивается к нулю ( $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ ).

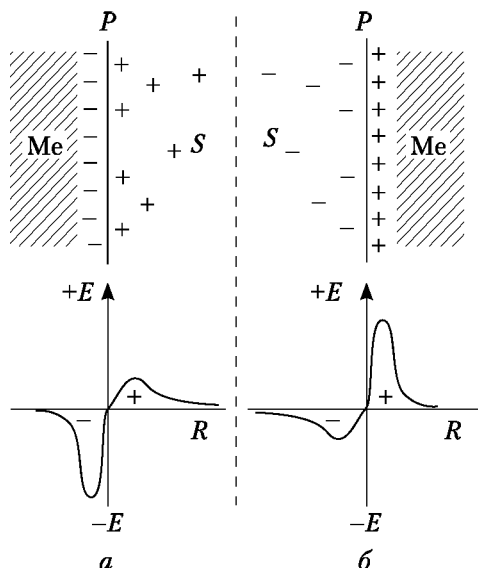
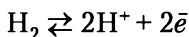


Рис. 10.1. Строение и потенциал двойного электрического слоя:

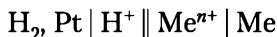
*a* — активный металл; *б* — пассивный металл;  
 Me — металл; S — раствор его соли; P — поверхность раздела; E — электрический потенциал; R — расстояние от поверхности металла

**Нормальный водородный электрод** состоит из платиновой пластинки, играющей роль инертного проводника электрического тока, на которую электролитически наносят слой платиновой черни. Платиновая чернь, представляющая собой платину в тонкодисперсном состоянии, обладает способностью адсорбировать газообразный водород. Пластиночку опускают в раствор хлороводородной или серной кислоты с активной концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л (например, используется 1,25 М раствор HCl).

Во время работы очищенный газообразный водород непрерывно пропускают под давлением  $1,01 \cdot 10^5$  Па (1 атм) при температуре 25°C через раствор HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этом протекает обратимая реакция



Для определения электродного потенциала металла Me<sup>n+</sup>/Me собирают цепь из нормального водородного электрода и электрода, изготовленного из исследуемого металла (вертикальные черточки означают границу раздела полуэлементов, емкостей с двумя электролитами (раствор кислоты с платиной и раствор соли с металлом) и электродами, которые соединены электролитическим мостиком: U-образной стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита, что схематично может быть представлено следующим образом:



Потенциал металлического электрода в растворе собственной соли с активной концентрацией 1 моль/л при 25°C и давлении  $1,01 \cdot 10^5$  Па называется **стандартным электродным потенциалом**. Величина этого потенциала количественно характеризует восстановительную и окислительную способности металла и его ионов. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее восстановительные свойства металла и слабее окислительная способность его ионов. Чем больше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее окислительная способность ионов металла и слабее восстановительные свойства металла.

Величины стандартных электродных потенциалов различных элементов и их ионов приведены в справочниках в порядке их возрастания. Ряд металлов, расположенных последовательно по признаку увеличения стандартного электродного потенциала, называется **рядом напряжений металлов** (Н. Н. Бекетов):

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

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

1. Все металлы, стоящие левее (выше) водорода, имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, правее (ниже) — положительные.

2. Отрицательные значения электродных потенциалов означают, что данные металлы являются восстановителями по отношению к водороду и вытесняют (восстанавливают) его из растворов минеральных кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств (HCl, разбавленная  $H_2SO_4$  и т.п.).

3. Чем ближе к началу ряда напряжений расположен металл, тем сильнее восстановительная и слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче его ионы отдают (окисляются) и труднее присоединяют (восстанавливаются) электроны).

4. Положительное значение электродного потенциала означает, что данные металлы являются окислителями по отношению к атомам водорода, т.е. не разлагают воду и не вытесняют водород из растворов.

5. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него, и восстанавливает ионы следующих за ним металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны, а сам превращается в ионы.

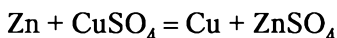
В табл. 10.1 приведены величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых металлов, кислорода и воды. Если атомы или ионы, находящиеся в правой колонке таблицы (восстановители), вступают в реакции с атомами или ионами, находящимися в левой колонке (окислители) и притом расположенными в таблице ниже, то первые отдают электроны (окисляются), т.е. являются восстановителями, а вторые — принимают электроны (восстанавливаются), т.е. являются окислителями.

**Стандартные электродные потенциалы металлов, кислорода и воды**

Окислитель	+ $n\bar{e}$	Восстановитель	$E^0$ , В
$\text{Li}^+$	+ $\bar{e}$	Li	-3,04
$\text{Rb}^+$	+ $\bar{e}$	Rb	-2,93
$\text{K}^+$	+ $\bar{e}$	K	-2,92
$\text{Ba}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Ba	-2,91
$\text{Sr}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Sr	-2,89
$\text{Ca}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Ca	-2,87
$\text{Na}^+$	+ $\bar{e}$	Na	-2,71
$\text{Mg}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Mg	-2,36
$\text{Al}^{3+}$	+3 $\bar{e}$	Al	-1,66
$\text{Mn}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Mn	-1,18
$\text{Cr}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Cr	-0,91
$2\text{H}_2\text{O}$	+2 $\bar{e}$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Zn	-0,76
$\text{Cr}^{3+}$	+3 $\bar{e}$	Cr	-0,74
$\text{Fe}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Fe	-0,44
$2\text{H}^+(10^{-7} \text{ M})$	+2 $\bar{e}$	$\text{H}_2$	-0,41
$\text{Cd}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Cd	-0,40
$\text{Co}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Co	-0,28
$\text{Ni}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Ni	-0,25
$\text{Sn}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Sn	-0,14
$\text{Pb}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Pb	-0,13
$\text{Fe}^{3+}$	+3 $\bar{e}$	Fe	-0,04
<b><math>2\text{H}^+</math></b>	+2 $\bar{e}$	<b><math>\text{H}_2</math></b>	<b>0,00</b>
$\text{Sn}^{4+}$	+4 $\bar{e}$	Sn	+0,01
$\text{Bi}^{3+}$	+3 $\bar{e}$	Bi	+0,22
$\text{Cu}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Cu	+0,34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+4 $\bar{e}$	$4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{Cu}^+$	+ $\bar{e}$	Cu	+0,52
$\text{Hg}_2^{2+}$	+2 $\bar{e}$	$2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Ag}^+$	+ $\bar{e}$	Ag	+0,80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M})$	+4 $\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
$\text{Hg}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Hg	+0,85
$\text{Pd}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Pd	+0,99
$\text{Pt}^{2+}$	+2 $\bar{e}$	Pt	+1,19
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+4 $\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Au}^{3+}$	+3 $\bar{e}$	Au	+1,50
$\text{Au}^+$	+ $\bar{e}$	Au	+1,69



Например:



Окислитель	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$	1 Процесс восстановления
Восстановитель	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	1 Процесс окисления

Таким образом, цинк будет растворяться, а медь — выделяться нацинковой пластинке.

Если концентрация (активность) одноименных ионов в растворах солей, в которые погружены металлы, не соответствует стандартному значению (1 моль/л), то величины электродных потенциалов металлов будут отличаться от величин их стандартных электродных потенциалов, приведенных в табл. 10.1. В этом случае для определения величин электродных потенциалов металлов используют **уравнение Нернста**

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg c_{\text{Me}^{n+}},$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  — искомый электродный потенциал металла, В;  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  — его стандартный электродный потенциал, В;  $n$  — количество электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;  $c_{\text{Me}^{n+}}$  — концентрация ионов металла в растворе, моль/л; в случае очень концентрированных растворов вместо концентрации ионов подставляется их активность ( $a = \gamma c$ ).

**Потенциалы окислительно-восстановительных (редокси- или Red/Ox) электродов.** Любая электродная реакция в принципе представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако, к окислительно-восстановительным (редокси-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такой электрод состоит из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители.

В общем виде равновесие на электродах для простых систем записывается уравнением:  $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ , где: Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид

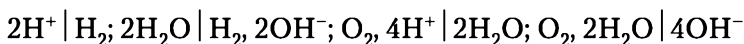
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}$$

или через активности

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}.$$

Большинство окислительно-восстановительных процессов протекают в водной среде, в которой всегда присутствуют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , молекулы воды и растворенный кислород воздуха. Для оценки термодинамической устойчивости последних в водной среде следует сравнивать их потенциалы с потенциалами водородного и кислородного электродов при данной величине pH раствора.

Так как потенциалы систем:



зависят от pH раствора, то для более точной оценки термодинамической устойчивости окислительно-восстановительных систем в водных растворах пользуются **диаграммами Пурбе** — зависимостью  $E$  от pH (рис. 10.2). При изменении pH раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода изменяется от 0 до  $-0,828$  В (см. рис. 10.2, прямая 1), а потенциал кислородного электрода — от  $1,229$  до  $0,401$  В (см. рис. 10.2, прямая 2). Этими прямыми на диаграмме ограничена область (II) электрохимической устойчивости воды — область потенциалов, в которой разложение воды в присутствии окислительно-восстановительных систем термодинамически невозможно.

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области (III) (меньше потенциала водородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы, и их восстановленная форма вступает во взаимодействие с ионами  $\text{H}^+$  в кислых растворах или с молекулами воды в нейтральных и щелочных растворах с выделением водорода ( $\text{H}_2$ ):

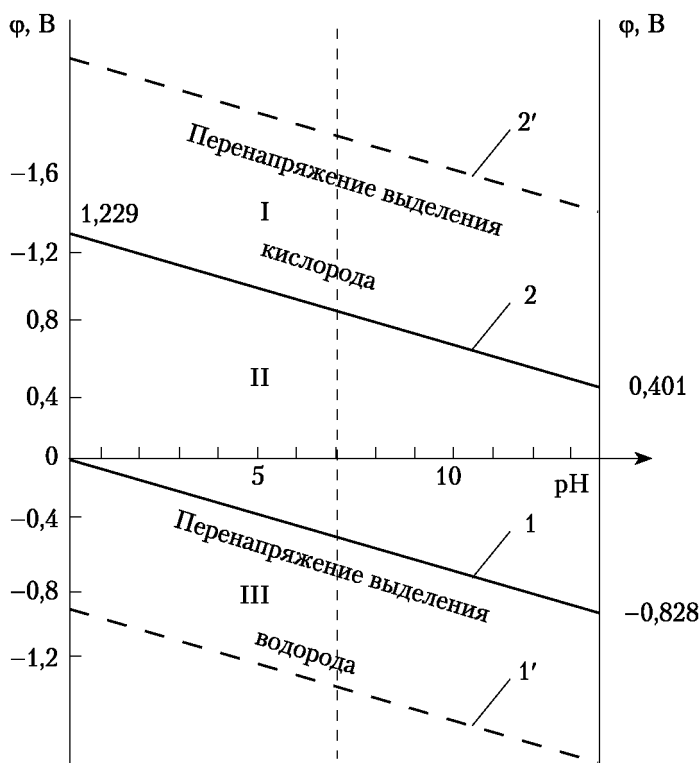
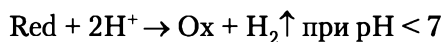
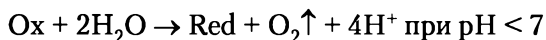


Рис. 10.2. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области (I) (больше потенциала кислородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы и их окисленная форма вступает во взаимодействие с молекулами воды в кислых растворах или с ионами  $\text{OH}^-$  в нейтральных и щелочных растворах с выделением кислорода ( $\text{O}_2$ ).

Из-за кинетических затруднений выделения молекулярного водорода граница восстановительной устойчивости водных растворов на несколько десятых вольта ниже (см. рис. 10.2, прямая 1'). Эта дополнительная разность потенциалов называется **перенапряжением выделения водорода**. Оно определяется механизмом реакции и зависит от природы и характера (состояния) поверхности восстановителя. Средняя граница устойчивости окислителей в водных растворах превышает линию потенциала окисления воды примерно на 0,5 В — среднее значение **перенапряжения кислорода** (см. рис. 10.2, прямая 2').

Область между пунктирными линиями приближенно отражает диапазон устойчивости окислителей и восстановителей в водных растворах: окислители, имеющие более высокий потенциал, могут разлагать воду с выделением кислорода, а восстановители с более низким потенциалом — с выделением водорода:

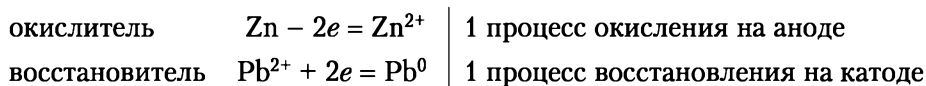


**Гальванический элемент.** Два металла, будучи погруженными в растворы их солей, которые сообщаются между собой посредством электролитического мостика, заполненного электролитом, образуют гальванический элемент. Пластины металлов, погруженные в растворы, называются электродами данного элемента или полуэлементами. Если соединить наружные концы электродов (полюсы элемента) проводником, то от металла, у которого величина стандартного электродного потенциала меньше, начинают перемещаться электроны к металлу, у которого она больше (например, от Zn к Cu или от Zn к Pb). Уход электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, и вызывает переход в раствор нового количества ионов — металл постепенно растворяется. В то же время электроны, переходящие к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе ионы — металл выделяется из раствора.

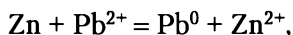
Электрод, на котором протекает окисление, называется **анодом**. Электрод, на котором протекает восстановление, называется **катодом**. В свинцово-цинковом элементе цинковый электрод является анодом ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ ), а свинцовый — катодом ( $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ ), т.е. в гальваническом элементе анодом становится электрод, изготовленный из металла, обладающего меньшим стандартным электродным потенциалом, а катодом — бóльшим стандартным электродным потенциалом.

Атомы первого металла, отдавая электроны, превращаются в ионы и переходят в раствор, а ионы второго металла, присоединяя электроны, превращаются в атомы и осаждаются на электроде. Первый металл вытесняет второй из раствора его соли.

При работе гальванического элемента, составленного из цинка и свинца, погруженных соответственно в растворы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , у электродов происходят следующие процессы:

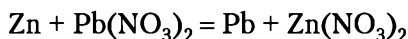


Суммируя оба процесса, получаем уравнение



выражающее происходящую в элементе реакцию в ионной форме.

Молекулярное уравнение той же реакции будет иметь вид



Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности потенциалов двух его электродов. При ее определении вычитают из большего потенциала меньший, т.е. из потенциала катода ( $E_{\text{катода}}$ ) вычитают потенциал анода ( $E_{\text{анода}}$ ):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

Нормальная (стандартная) ЭДС гальванического элемента равна разности нормальных (стандартных) потенциалов его электродов. Например, ЭДС рассмотренного выше свинцово-цинкового элемента равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}}^0 - E_{\text{анода}}^0 = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ В},$$

где  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ , а  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ .

Такую величину ЭДС будут иметь при условии, если металлы погружены в растворы их солей, в которых концентрации ионов равны 1 моль/л.

**Химические источники тока.** В химических источниках так как химическая энергия преобразуется в электрическую. К химическим источникам так как относят гальванические, топливные элементы и аккумуляторы.

Гальванические элементы могут быть соединены последовательно или параллельно. Из-за электродной поляризации и омического падения разрядное напряжение гальванического элемента несколько меньше его ЭДС. Посредством последовательного соединения гальванических элементов в батарею может быть реализовано любое требуемое разрядное напряжение.

$$U = E_s - I(r_1 + r_2) - \Delta E,$$

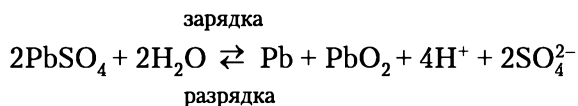
где  $E_s$  — ЭДС элемента;  $I$  — сила тока;  $r_1$  и  $r_2$  — сопротивления проводников первого и второго рода внутри элемента;  $\Delta E$  — поляризация элемента (сумма катодной и анодной поляризаций).

При работе гальванического элемента уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, возрастает поляризация электродов, что приводит к уменьшению ЭДС

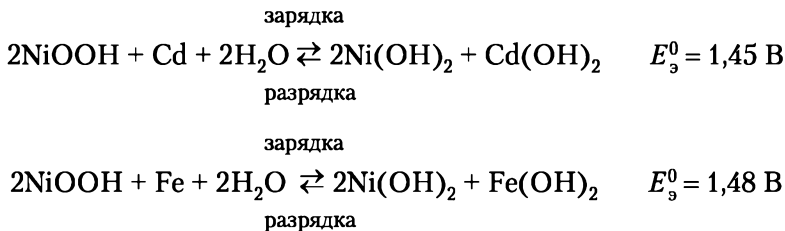
элемента в соответствии с уравнением Нернста. Для получения высокого напряжения желательно, чтобы на электродах возникали максимально высокие потенциалы. Наиболее отрицательные потенциалы имеют щелочные и щелочноземельные металлы, однако все они могут быть использованы только с неводными электролитами. Наиболее положительные потенциалы имеют оксиды и соединения некоторых металлов, а также фосфор и хлор. Предельную разность потенциалов ( $\approx 5$  В) имеет пара литий-фтор. В выпускаемых промышленностью химических источниках так как окислителями служат, главным образом,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ ; восстановителями —  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Fe}$ , хлориды меди и свинца и др.

Для увеличения напряжения топливные элементы соединяют в батареи, которые могут иметь удельную энергию 400–800 Вт·ч/кг с КПД 60–70%, обеспечивающие космонавтов в полетах и электроэнергией, и водой. Построены электрохимические установки мощностью от 40 кВт до 11 МВт.

Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а затем химическая энергия снова превращается в электрическую, называют **аккумуляторами**. В процессе накопления химической энергии аккумулятор работает в качестве электролизера (зарядка аккумулятора), а в процессе превращения химической энергии в электрическую (разрядка аккумулятора) он работает как гальванический элемент. Суммарная реакция в свинцовом аккумуляторе имеет вид



Промышленность выпускает никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы (щелочные). Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательными электродами являются соответственно кадмий или железо. Суммарно уравнения реакций можно представить следующим образом:



Никель-кадмиевые аккумуляторы применяют для питания приемников, аппаратуры связи и различных электронных приборов. Никель-железные аккумуляторы служат до 10 лет, но имеют невысокое напряжение и низкий КПД; применяются для питания погрузчиков, электрокаров и т.д. Активно используются аккумуляторы с литиевым отрицательным электродом, неводными электролитами и положительным электродом на основе оксидов металлов ( $\text{V}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ).

**Электролиз. Законы электролиза.** Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании постоянного тока через раствор или расплав электролита катионы перемещаются к катоду, где восстанавливаются, а анионы — к аноду, где окисляются. **Электролизом** называются окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Чем менее положительна величина стандартного электродного потенциала, тем труднее разряжаются катионы на катоде (легче всего разряжаются ионы  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ; труднее всего  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ , см. табл. 10.1.). Чем более положительна величина стандартного электродного потенциала, тем труднее разряжаются анионы на аноде.

Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то на катоде, в первую очередь, разряжаются ионы того металла, у которого величина стандартного электродного потенциала более положительна. Например, из раствора, содержащего ионы  $\text{Sn}^{2+}$  ( $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ), сначала выделится металлическая медь, имеющая более положительный электродный потенциал. На аноде, в первую очередь, будут разряжаться анионы с менее положительным электродным потенциалом. Например, из раствора, содержащего ионы иода ( $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,621 \text{ В}$ ) и хлора ( $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,359 \text{ В}$ ), сначала выделится иод.

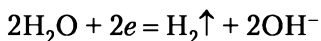
При электролизе растворов солей *на катоде* могут протекать следующие процессы:

а) восстановление ионов металлов:  $\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}^0$ ;

б) выделение водорода:

— в сильноокислой среде (большая концентрация ионов  $\text{H}^+$ ):  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$

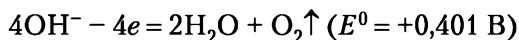
— в нейтральной или щелочной среде могут восстанавливаться молекулы воды:



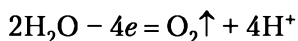
( $E^0 = -0,83 \text{ В}$  при pH 14 и  $E^0 = -0,41 \text{ В}$  при pH 7).

У анода могут разряжаться ионы кислотных остатков, или гидроксидные ионы воды ( $\text{OH}^-$ ). Активным (растворимым) называется анод, материал которого окисляется в процессе электролиза. При использовании активного анода происходит непосредственно окисление (растворение) материала, из которого он сделан. На инертном аноде происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. Протекающие при этом электрохимические реакции могут быть описаны следующими уравнениями:

а) в сильнощелочной среде окисляются ионы гидроксида:



б) в нейтральной и кислой среде окисляются молекулы воды:



( $E^0 = +0,82 \text{ В}$  при pH 7 и  $E^0 = +1,23 \text{ В}$  при pH 0).

### Законы электролиза Фарадея (1834)

1. Массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе раствора, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества.

2. Одно и то же количество электричества при электролизе растворов с различными химическими соединениями выделяет на электродах разные вещества в количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов.

3. Для выделения на электроде из раствора электролита одной молярной массы эквивалентов любого вещества нужно пропустить через раствор 96 500 кулонов электричества.

$$m = (ItM_{\text{Э}})/F \text{ или } V = (ItV_{\text{Э}})/F,$$

где  $m$  — масса восстановленного или окисленного вещества, г;  $I$  — сила пропускаемого тока, А;  $t$  — время электролиза, с;  $M_{\text{Э}}$  — молярная масса вещества эквивалентов, г/моль;  $V$  — объем восстановленного или окисленного газа, л;  $V_{\text{Э}}$  — эквивалентный объем газа, л/моль;  $F$  — постоянная Фарадея равная 96 500 Кл/моль.

На основе использования вышеуказанных законов можно производить целый ряд расчетов, связанных с процессами электролиза.

Экспериментальные значения указанных величин всегда больше теоретических. Причина этого заключается в том, что при вычислении напряжения разложения не учитывается так называемое перенапряжение на электродах (поляризация электродов).

Это явление связано с тем, что потенциалы электродов, измеренные в равновесных условиях, отличаются от потенциалов тех же электродов при прохождении электрического тока. Изменение потенциала электрода при прохождении электрического так как называется его **поляризацией** (перенапряжением):

$$\Delta E = E_i - E_p,$$

где  $\Delta E$  — поляризация электрода, В;  $E_i$  — потенциал электрода при прохождении тока, В;  $E_p$  — равновесный потенциал, В.

Поляризация может наблюдаться как на катоде — катодная поляризация, так и на аноде — анодная поляризация. Методом электролиза получают гальванопокрытия металлами и сплавами, которые выделяются на катоде (катодом служит изделие). Так очищают медь, серебро, свинец, олово и т.д.

### Коррозия. Защита металлов от коррозии

**Коррозия** — это самопроизвольное разрушение металла в результате физико-химического воздействия на него окружающей среды, которое протекает с уменьшением энергии Гиббса системы.

Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют до 15% ежегодного их выпуска, и за 6—7 лет теряется годовое производство металлов в мировом масштабе. По механизму коррозионных процессов в зависимо-



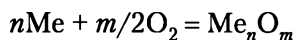
сти от свойств коррозионной среды различают два основных вида коррозии:

- 1) **химическая коррозия**, протекающая в средах, не проводящих электрический ток (газовая коррозия и коррозия в неэлектролитах);
- 2) **электрохимическая коррозия**, осуществляющаяся в средах с ионной проводимостью (анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя).

При коррозии происходит гетерогенное окисление металла, сопровождаемое восстановлением одного или нескольких компонентов среды.

Химическая коррозия состоит в воздействии газообразных окислителей (кислород, галогены) на металл или парообразных веществ под действием высокой температуры в отсутствии влаги. Химическая коррозия также возникает при контакте металла с агрессивной органической жидкостью, неэлектролитом, которой, например, является серосодержащая нефть.

При коррозии металла в атмосфере кислорода уравнение реакции окисления, в первом приближении, можно записать в общем виде:



Процесс протекает самопроизвольно при условии, если энергия Гиббса меньше нуля:  $\Delta G < 0$ . Энергия Гиббса простого вещества — кислорода, по определению, равна нулю, поэтому  $\Delta G$  реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G^0 - (mRT)/2\ln\bar{p}_{\text{O}_2},$$

где  $\Delta G^0$  — стандартная энергия Гиббса реакции (приведена в справочниках);  $\bar{p}_{\text{O}_2}$  — относительное парциальное давление кислорода.

Для большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления (при атмосферном давлении) меньше нуля, что говорит о возможности протекания коррозии металлов. В процессе окисления металла или сплава на его поверхности образуется оксидная пленка (окалина), мешающая диффузному процессу проникновения кислорода к металлу. Через окалину диффундирует окислитель ( $\text{O}_2$ ), а в противоположном направлении через окалину одновременно протекает диффузия ионов металла к поверхности. Атомы кислорода в пленке ионизируются:  $\text{O} + 2e = \text{O}^{2-}$  и с ионами металла ( $\text{Me} - ne \rightarrow \text{Me}^{n+}$ ) образуют оксиды, располагающиеся на поверхности металла по типу пленки. Прирост толщины окалина зависит от времени и температуры.

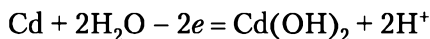
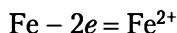
Процессы, аналогичные газовой коррозии, происходят при химико-термической обработке металлов в газовых средах, которую используют, в частности, для получения поверхностных слоев (пленок).

**Электрохимическая коррозия** состоит из двух процессов: анодного и катодного. При анодном процессе атомы металла становятся ионами и переходят непосредственно в раствор. При катодном процессе остающиеся в металле избыточные электроны присоединяются к какому-либо акцептору или деполяризатору. Электрохимическая коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса  $\Delta G < 0$ . Коррозия

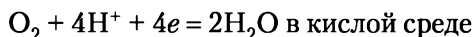
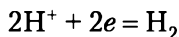
возможна при условии, что потенциал окислителя ( $E_{\text{ок}}$ ) положительнее потенциала восстановителя ( $E_{\text{восст}}$ ) металла:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

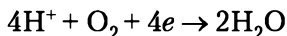
Примеры анодных процессов:



Примеры катодных процессов:



$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$  в нейтральной или щелочной среде, что тоже возможно



Окислителями могут служить ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , молекулы  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др. Коррозия металла возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода, если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода.

**Пассивность металла** проявляется в заторможенности взаимодействия металла со средой, обусловленная действием так называемых **пассиваторов** — агрессивных реагентов, хемосорбирующихся на поверхности металла и образующих с ним твердофазные химические соединения. Это препятствует растворению металлов и их окислению. Различают оксидную, солевую и другие виды пассивации металлов. Наиболее важна оксидная пассивация металлов, поскольку самый распространенный пассиватор — кислород. Пассивирование металла либо не наступает, либо нарушается. В этом случае коррозия данного металла протекает тем быстрее, чем выше его электродный потенциал. Для железа потенциал пассивации относительно водородного электрода равен 0,6—0,7 В. У легко пассивирующихся металлов (Al, Ni, Cr, Ti, Mo) критический потенциал пассивации на несколько десятых вольт менее положителен.

Возможность коррозии определяет разность потенциалов металла и окислителя. Лимитирующей стадией является либо анодное окисление металла, либо катодное восстановление окислителя. Максимальную скорость коррозии определяет предельная плотность, так как  $i_{\text{пр}}$  восстановления кислорода

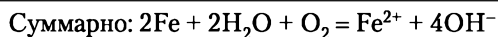
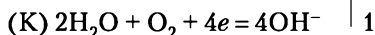
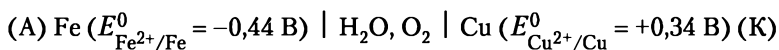
$$i_{\text{пр}} = 4FD_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2}\delta^{-1},$$

где  $D_{\text{O}_2}$  — коэффициент диффузии кислорода;  $c_{\text{O}_2}$  — концентрация кислорода в растворе;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя.

Максимум коррозии в системе атмосферного воздуха наблюдается при температуре 70–80°C, что связывают с увеличением коэффициента диффузии кислорода при дальнейшем уменьшении растворимости газа в воде при повышении температуры.

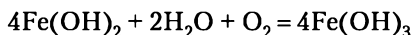
**Пример 10.1.** Электрохимическая коррозия железа (Fe), содержащего в качестве примеси медь (Cu), протекает следующим образом:

а) нейтральная среда (влажный воздух):



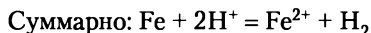
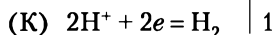
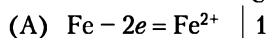
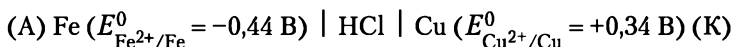
В молекулярной форме:  $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$

Далее  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  подвергается воздействию влаги и кислорода воздуха (как и  $\text{FeCl}_2$  в предыдущем случае):



Образовавшийся гидроксид железа(III) переходит затем в  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeOOH}$  (ржавчина) с полимерной структурой;

б) кислая среда:



В молекулярной форме:  $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

Коррозия наносит большой экономический ущерб, поэтому защита металлов от коррозии имеет очень важное значение.

### Методы защиты от коррозии

1. *Легирование металлов* — введение хрома, никеля, титана, меди и т.д., вызывающее их пассивность.

2. *Механическая защита* путем нанесения на металл слоя масла, краски, лака, эмали и т.д. Лаки и краски, растворенные в льняном масле, при высыхании образуют плотное полимерное покрытие «лестничной структуры». Пленки, полученные при высыхании некоторых красок, включающих полимеры и олигомеры с меньшей молярной массой, имеют большое количество пор, через которые  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и влага воздуха проникают к поверхности железа и продолжают его разрушать.

3. *Химическая защита* — нанесение химическим путем на поверхность изделия различных пленок (оксидные, фосфатные и др.).

4. *Электрохимическая защита* — покрытие защищаемого металла слоем другого металла. При этом иногда защита осуществляется менее

активным металлом (катодное покрытие), а иногда — более активным (анодное покрытие). *Протекторная защита* — присоединение протектора (более активного металла, являющегося анодом) к защищаемой металлической конструкции, работающей в воде или почве (становится катодом). В результате протектор разрушается, а защищаемая конструкция предохраняется от коррозии. Этот метод наиболее часто применяется для защиты трубопроводов, конструкций, работающих в контакте с почвенной, речной или морской водой.

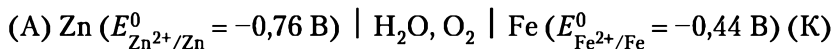
5. *Применение ингибиторов*, т.е. веществ, замедляющих коррозию. Ингибиторами коррозии являются соединения хрома(VI), некоторые гетерополисоединения на основе молибдена, вольфрама и др.

6. *Регулирование состава коррозионной среды*. При электрохимической защите металла (железо) наиболее часто используются цинковое анодное покрытие (оцинкованное железо) или оловянное катодное покрытие (луженое железо).

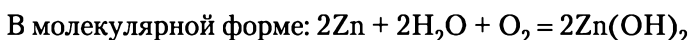
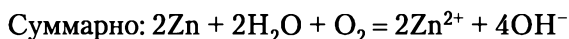
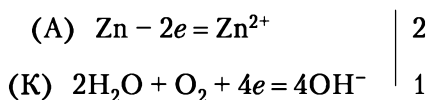
При нарушении покрытий происходят следующие процессы.

1. *Оцинкованное железо* (при нарушении анодного покрытия).

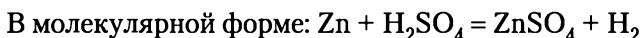
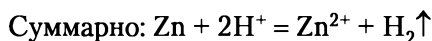
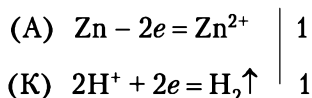
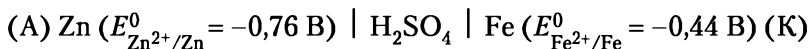
а) Нейтральная среда (влажный воздух). А — анод, К — катод.



Анодом является цинк:



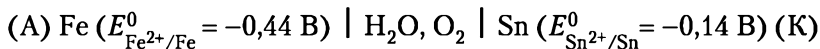
б) Кислая среда:



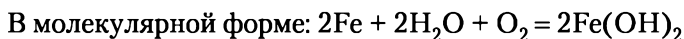
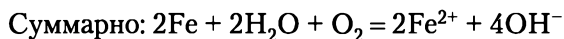
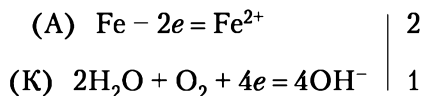
В результате нарушения целостности цинкового покрытия Zn становится анодом, а Fe — катодом. Происходит дальнейшее разрушение цинкового покрытия, а железо не разрушается, на нем происходит выделение водорода или восстановление кислорода. Это пример анодного покрытия.

2. *Луженое железо или оловянное покрытие* (при нарушении катодного покрытия).

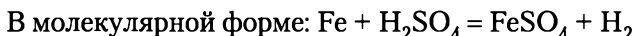
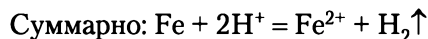
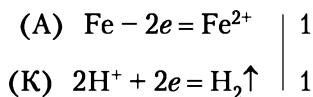
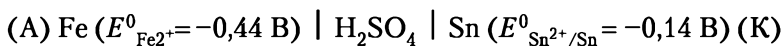
а) Нейтральная среда (влажный воздух):



Анодом становится железо:

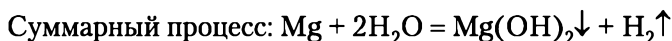


б) Кислая среда:



**Пример протекторной защиты от коррозии.** Для защиты от коррозии широко используют протекторную защиту. На нефтяных промыслах (например, эстакады, платформы «Нефтяные камни» в Каспийском море и др.) используют протекторы, представляющие собою слитки сплава Mg и Al, т.е. металлов, химически более активных, чем железо. Протектор навешивают на погруженные в морскую воду части стальных эстакад. Растворяется протектор, а железный электрод не расходуется.

Схематично:



Образующийся на протекторе гидроксид магния быстро смывается морской водой и не мешает дальнейшему растворению магния (или алюминия). Таким образом, железо защищено и не корродирует. Аналогично защищают корпуса кораблей, подводных лодок, различные установки, морские платформы, трубопроводы и т.д.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что представляют собою нормальный водородный электрод и стандартный электродный потенциал?

2. Какие процессы протекают в гальваническом элементе, составленном из цинка и свинца, погруженных соответственно в растворы солей:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ?
3. При электролизе каких водных растворов, содержащих соли: а)  $\text{KI}$ ; б)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; в)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{AlCl}_3$ ; д)  $\text{NaBr}$  на аноде будет выделяться кислород?

### Обучающие тесты

На каждый вопрос выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Чему равен потенциал водородного электрода в кислой среде с pH 3?  
1) +0,177 В; 2) +1,177 В; 3) -1,177 В; 4) -0,177 В; 5) -0,088 В.
2. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из свинцового и медного электродов, погруженных соответственно в раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л. Стандартные электродные потенциалы свинца и меди соответственно равны:  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13$  В и  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В.  
1) 0,529; 2) 0,47 В; 3) 0,21 В; 4) 0,94 В; 5) 0,42 В.
3. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе водного раствора, содержащего одинаковые концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ?  
1)  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  
2)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  
3)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;  
4)  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ;  
5)  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .
4. Какие из находящихся в водном растворе ионов: а)  $\text{Ag}^+$ ; б)  $\text{Cu}^{2+}$ ; в)  $\text{Ca}^{2+}$ ; г)  $\text{Al}^{3+}$ ; д)  $\text{Co}^{2+}$  не восстанавливаются при электролизе?  
1) б, в; 2) а, б; 3) в, г; 4) б, д; 5) г, д.
5. Что выделяется на катоде при электролизе водного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?  
1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 3)  $\text{Al}$ ; 4)  $\text{O}_2$ ; 5)  $\text{H}_2$ .
6. Что выделяется на аноде при электролизе водного раствора  $\text{ZnSO}_4$ ?  
1)  $\text{O}_2$ ; 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3)  $\text{Zn}$ ; 4)  $\text{SO}_2$ ; 5)  $\text{H}_2$ .
7. При электролизе каких водных растворов, содержащих ионы: а)  $\text{Sn}^{2+}$ ; б)  $\text{Ca}^{2+}$ ; в)  $\text{Ni}^{2+}$ ; г)  $\text{Al}^{3+}$ ; д)  $\text{Cu}^{2+}$ , на катоде будет выделяться водород?  
1) а, б; 2) а, в; 3) б, г; 4) б, д; 5) в, д.
8. При электролизе каких водных растворов, содержащих соли: а)  $\text{KI}$ ; б)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; в)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{AlCl}_3$ ; д)  $\text{NaBr}$ , на аноде будет выделяться кислород?  
1) а, б; 2) а, д; 3) а, г; 4) б, в; 5) в, д.
9. В каких случаях при электролизе следующих солей: а)  $\text{NaBr}$ ; б)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г)  $\text{ZnCl}_2$ ; д)  $\text{CuSO}_4$  их количество в водном растворе не изменится?  
1) а, б; 2) б, в; 3) в, г; 4) г, д; 5) в, д.
10. Какие из следующих покрытий: а) цинковое; б) оловянное; в) медное; г) никелевое; д) хромовое даже при их нарушении будут защищать железо от коррозии?  
1) а, б; 2) а, г; 3) в, д; 4) а, д; 5) б, г.

## Ответы на тесты

### 1. Правильный ответ (4).

Потенциал водородного электрода в растворе можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot \lg[H^+],$$

где  $E^0$  — стандартный электродный потенциал (для водорода равен нулю);  $n$  — количество электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления (для водорода равно единице);  $[H^+]$  — равновесная концентрация ионов водорода в растворе.

Равновесную концентрацию ионов водорода в растворе можно рассчитать, зная величину его pH. Так как в данном примере  $pH = -\lg[H^+] = 3$ , то отсюда  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л. Подставляя полученное значение в уравнение Нернста, найдем потенциал водородного электрода в указанном растворе:

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot \lg[H^+] = 0 + (0,059/1) \cdot \lg 10^{-3} = -0,177 \text{ В.}$$

### 2. Правильный ответ (1).

Электродные потенциалы свинцового и медного электродов в указанных растворах вычислим по уравнению Нернста:

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + (0,059/2) \cdot \lg[Pb^{2+}] = -0,13 + 0,0295 \cdot \lg 10^{-4} = -0,248 \text{ В;}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + (0,059/2) \cdot \lg[Cu^{2+}] = 0,34 + 0,0295 \cdot \lg 10^{-2} = 0,281 \text{ В.}$$

Так как в данных условиях потенциал свинцового электрода меньше, чем медного, то в гальваническом элементе он становится анодом, а катодом будет медный электрод. При работе этого гальванического элемента протекают следующие электрохимические реакции:

на аноде  $Pb^0 - 2e = Pb^{2+}$

на катоде  $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$

На аноде будет происходить окисление свинца (его растворение), а на катоде — восстановление меди из раствора (оседание ее на катоде).

ЭДС элемента определяется как разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,281 - (-0,248) = 0,529 \text{ В.}$$

### 3. Правильный ответ (3).

При электролизе растворов, содержащих ионы металлов, при прочих равных условиях, на катоде, в первую очередь, будут разряжаться ионы того металла, у которого величина стандартного электродного потенциала больше. Таким образом, задача сводится к сравнению электродных потенциалов у данных металлов. По таблице находим:  $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$ ;  $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80 \text{ В}$ ;  $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13 \text{ В}$ ;  $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$ . Отсюда последовательность выделения данных металлов на катоде будет следующая:  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

### 4. Правильный ответ (3).

В водных растворах, наряду с ионами растворенных веществ, присутствуют ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образующиеся за счет диссоциации воды. Поэтому на катоде могут восстанавливаться как ионы металлов, так и ионы водорода. Какие из них будут восстанавливаться, прежде всего, можно определить по их стандартным электродным потенциалам. На катоде, в первую очередь, будет протекать реакция с большим электродным потенциалом. Поэтому на катоде будут выделяться все металлы с потенциалом большим, чем нуль (стандартный электродный потенциал водородного электрода). К таким веществам относятся серебро и медь с электродными потенциалами соответственно  $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80 \text{ В}$  и  $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$ . При сравнении стандартных электродных потенциалов кальция  $E_{Ca^{2+}/Ca}^0 = -2,87 \text{ В}$ , алюминия  $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66 \text{ В}$  и кобальта  $E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28 \text{ В}$  с электродным потенциалом водорода можно было бы



сделать вывод о невозможности выделения этих металлов на катоде. Однако следует учесть, что электродный потенциал водородного электрода сильно зависит от pH раствора и достигает при pH 7 величины  $-0,41$  В. В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадения их нерастворимых гидратов оксидов, от pH не зависят. Таким образом, при проведении электролиза в нейтральной среде на катоде возможно выделение кобальта, так как его потенциал становится больше, чем потенциал разряда водорода. Таким образом, из всех вышеперечисленных катионов не восстанавливаются при электролизе водных растворов только катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

#### 5. Правильный ответ (5).

В водном растворе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  присутствуют катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^+$  (за счет диссоциации воды), способные восстанавливаться при электролизе на катоде. Какие из них будут восстанавливаться на катоде, можно определить по величинам стандартных электродных потенциалов. Стандартный электродный потенциал алюминия равен  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66$  В, а водорода — нулю. Так как на катоде, в первую очередь, разряжаются катионы с большим электродным потенциалом, то в данном случае на нем произойдет выделение водорода по следующему уравнению реакции:  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ .

#### 6. Правильный ответ (1).

В водном растворе  $\text{ZnSO}_4$  присутствуют анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  (за счет диссоциации воды), способные окисляться при электролизе на аноде. Какие из них будут окисляться на аноде, можно определить по величинам стандартных электродных потенциалов. Стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  равен  $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = +2,01$  В, а разложения воды —  $+1,229$  В. Так как на аноде, в первую очередь, разряжаются анионы с меньшим электродным потенциалом, то в данном случае на нем будет происходить разложение воды с выделением кислорода по следующему уравнению реакции:  $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

Из-за того, что не во всех таблицах печатаются окислительно-восстановительные потенциалы различных анионных окислительно-восстановительных пар, возникают некоторые трудности с определением, какой анион будет разряжаться на аноде при электролизе данного водного раствора. Для облегчения этой задачи существует эмпирическое правило: если анионы не содержат кислорода ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  и т.д.), то обычно при электролизе на аноде разряжаются именно эти анионы с выделением  $\text{Cl}_2$ , S и т.д.; а если содержат кислород ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т.д.), то на аноде разряжаются гидроксидные группы  $\text{OH}^-$  или молекулы воды с выделением кислорода.

#### 7. Правильный ответ (3).

В водных растворах, наряду с ионами растворенных веществ, присутствуют ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующиеся за счет диссоциации воды. Поэтому на катоде могут восстанавливаться как ионы металлов, так и ионы водорода. Какие из них будут восстанавливаться прежде всего, можно определить по их стандартным электродным потенциалам. На катоде, в первую очередь, будет протекать реакция с большим электродным потенциалом. Так как стандартный водородный потенциал равен нулю, то водород не будет выделяться на катоде при электролизе растворов солей металлов, обладающих стандартным электродным потенциалом большим, чем нуль. К таким растворам относится раствор меди ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В). При сравнении стандартных электродных потенциалов олова  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14$  В, кадмия  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40$  В, никеля  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$  В и алюминия  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66$  В с электродным потенциалом водорода можно было бы сделать вывод о выделении последнего на катоде при электролизе всех вышеуказанных растворов. Однако следует учесть, что стандартный электродный потенциал водородного электрода сильно зависит от pH раствора и достигает при pH 7 величины  $-0,41$  В. В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадения их нерастворимых гидратов оксидов, от pH не зависят. Таким образом, при проведении электролиза нейтральных растворов, содержащих катионы олова и никеля, выделение водорода на катоде не происходит, так как его

потенциал становится меньше, чем потенциал разряжения ионов этих металлов. Таким образом, при электролизе нейтральных растворов вышеперечисленных солей водород выделяется только в случае электролиза солей кальция и алюминия. При этом происходит следующая реакция:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

#### 8. Правильный ответ (4).

Согласно эмпирическому правилу, если анионы не содержат кислорода ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  и т.д.), то обычно при электролизе на аноде разряжаются именно эти анионы с выделением  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}$  и т.д.; а если содержат кислород ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т.д.), то на аноде разряжаются гидроксидные группы  $\text{OH}^-$  или молекулы воды с выделением кислорода. Протекающие при этом реакции могут быть представлены следующим образом:

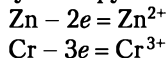
- в сильнощелочной среде  $4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- в нейтральной и кислой средах  $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

#### 9. Правильный ответ (2).

Растворимые в воде соли подвергаются диссоциации на одноименные катионы и анионы. При электролизе такого раствора количество растворенной в нем соли не изменится, если не происходит восстановления одноименных катионов на катоде и окисления одноименных анионов на аноде. Согласно эмпирическому правилу, если анион содержит кислород, то он не окисляется на аноде. При электролизе таких солей на аноде происходит разложение воды или окисление гидроксидных ионов по следующим реакциям:  $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  (нейтральная или кислая среда) или  $4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (сильнощелочная среда). Из всех вышеперечисленных солей только три имеют кислородсодержащий кислотный остаток:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ . Для ответа на вопрос, будут ли восстанавливаться на катоде одноименные катионы этих трех солей, сравним их электродные потенциалы с водородным потенциалом, принятым за нуль. Стандартные электродные потенциалы этих металлов соответственно равны: алюминия  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66$  В, калия  $E_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,92$  В и меди  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В. Так как на катоде первым восстанавливается элемент с большим электродным потенциалом, то в случае электролиза раствора  $\text{CuSO}_4$  на катоде произойдет восстановление меди по уравнению  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ . В двух других случаях на катоде будет выделяться водород по одному из следующих уравнений:  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$  (сильнокислая среда) или  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  (нейтральная или щелочная среда). Таким образом, только при электролизе солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{K}_3\text{PO}_4$  их количество в растворе не изменится.

#### 10. Правильный ответ (4).

Известно, что в водных средах при контакте двух различных металлов образуется гальваническая пара. Один металл становится анодом, а другой катодом. Причем анод, изготовленный из металла, подвергается окислению, т.е. разрушается. Отсюда следует, что для обеспечения надежной защиты железа от коррозии на него следует наносить металлическое покрытие анодного типа. В этом случае при нарушении покрытия и образования гальванической пары оно будет разрушаться, продолжая защищать железо. Таким образом, поставленная задача сводится к установлению, какой металл станет анодом в гальванических парах  $\text{Fe} | \text{Zn}$ ,  $\text{Fe} | \text{Sn}$ ,  $\text{Fe} | \text{Cu}$ ,  $\text{Fe} | \text{Ni}$  и  $\text{Fe} | \text{Cr}$ . Решить эту задачу можно путем оценки величин стандартных электродных потенциалов данных металлов по отношению к стандартному электродному потенциалу железа ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$  В), учитывая то, что анодом в гальванической паре становится металл с меньшим потенциалом. По таблице находим стандартные электродные потенциалы указанных металлов: для цинка  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$  В, олова  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14$  В, меди  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В, никеля  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$  В и хрома  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74$  В. Из этих данных следует, что в приведенных выше гальванических парах анодом по отношению к железу становятся цинк и хром. При покрытии железа одним из этих металлов в случае нарушения покрытия на аноде проходят следующие реакции:



На катоде, которым в данном случае является железо, проходят следующие реакции:

в кислой среде  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

в нейтральной среде (влажный воздух)  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e = 4\text{OH}^-$

Как видим, железо в данных условиях не разрушается. Из вышеизложенного следует, что из всех перечисленных только цинковое и хромовое анодные покрытия будут продолжать защищать железо даже в случае их нарушения.

### Примеры решения задач

1. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией  $10^{-1}$  моль/л и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л. Стандартные электродные потенциалы серебра и цинка соответственно равны:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8$  В и  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$  В.

*Решение.* Электродные потенциалы серебряного и цинкового электродов в указанных растворах вычислим по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + (0,059/1) \cdot \lg[\text{Ag}^+] = +0,8 + 0,059 \lg 10^{-1} = +0,741 \text{ В},$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,0295 \lg 10^{-2} = -0,819 \text{ В}.$$

Так как в данных условиях потенциал цинкового электрода меньше, чем серебряного, то в гальваническом элементе он становится анодом, а катодом будет серебряный электрод. При работе этого гальванического элемента протекают следующие электрохимические реакции:

на аноде  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$

на катоде  $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$

На аноде будет происходить окисление цинка (его растворение), а на катоде — восстановление серебра из раствора (оседание его на катоде).

ЭДС элемента определяется как разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,741 - (-0,819) = 1,56 \text{ В}.$$

2. Сколько граммов никеля выделится на катоде при пропускании через раствор сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ) постоянного тока силой 10 А в течение 2,5 ч при 100%-ном выходе металла по току?

*Решение.* Согласно закону электролиза, для выделения на электроде из раствора одной молярной массы эквивалентов любого вещества нужно пропустить через раствор 96 500 Кл электричества (постоянная Фарадея,  $F$ ). Расчет массы выделившегося вещества можно провести по следующей формуле:

$$m = (I\tau M_3)/F,$$

где  $I$  — сила постоянного тока как в цепи, А;  $\tau$  — длительность электролиза, с;  $M_3$  — молярная масса вещества эквивалентов, моль/л.

Молярная масса вещества эквивалентов никеля как двухвалентного металла в данном соединении равна половине его атомной массы, т.е.  $58,71/2 = 29,355$  г/моль. Переведем время электролиза из часов в секунды:  $2,5 \text{ ч} = 2,5 \cdot 3600 = 9000$  с. Подставляя данные в приведенное выше уравнение, получим

$$m = (I\tau M_3)/F = (10 \cdot 9000 \cdot 29,355)/96\,500 = 27,4 \text{ г}.$$

3. Электролиз водного раствора иодида калия (KI) на угольном аноде.

Иодид калия находится в растворе в виде ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{I}^-$ . При пропускании так как ионы  $\text{K}^+$  передвигаются к катоду, ионы  $\text{I}^-$  — к аноду. Но так как калий стоит

в ряду напряжений гораздо раньше водорода, то у катода разряжаются не ионы калия ( $E_{K^+/K}^0 = -2,925 \text{ В}$ ), а ионы водорода ( $E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41 \text{ В}$ ), образовавшиеся при диссоциации воды. Таким образом, у катода выделяется газообразный водород. По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксидные ионы (освобождающиеся из молекул воды), а также ионы  $K^+$ , непрерывно перемещающиеся к катоду. Образуется раствор KOH. У анода происходит выделение иода ( $E_{I_2/2I^-}^0 = +0,621 \text{ В}$ ), так как ионы  $I^-$  на аноде окисляются легче, чем происходит разложение воды при pH 7 ( $E_{O_2+4H^+/2H_2O}^0 = +0,82 \text{ В}$ ). Общая схема электролиза KI выглядит следующим образом:

KI (в растворе $K^+ + I^-$ )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \text{ (KOH)}$	$2I^- - 2e = I_2$

Аналогично протекает электролиз хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов. В промышленности этим способом получают около 90% иода и до 80% брома, а также щелочи.

#### 4. Электролиз водного раствора сульфата калия ( $K_2SO_4$ ) на угольном аноде.

В результате процесса диссоциации водный раствор  $K_2SO_4$  при pH 7 содержит ионы  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H^+$  и  $OH^-$ . Так как в этих условиях ионы  $K^+$  ( $E_{K^+/K}^0 = -2,925 \text{ В}$ ) труднее разряжаются, чем ионы  $H^+$  ( $E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41 \text{ В}$ ), а ионы  $SO_4^{2-}$  ( $E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = +2,01 \text{ В}$ ) труднее разряжаются, чем ионы  $OH^-$  ( $E_{O_2+4H^+/2H_2O}^0 = +0,82 \text{ В}$ ), то при пропускании электрического тока у катода из воды будут восстанавливаться ионы водорода, у анода — окисляться гидроксидные группы, т.е. фактически будет протекать электролиз воды. В то же время вследствие разряда водородных и гидроксидных ионов воды и непрерывного перемещения ионов  $K^+$  к катоду, а ионов  $SO_4^{2-}$  к аноду у катода образуется раствор гидроксида калия (KOH), а у анода — раствор серной кислоты ( $H_2SO_4$ ). Вода участвует то в роли окислителя, то в роли восстановителя.

#### 5. Электролиз водного раствора сульфата меди ( $CuSO_4$ ) на угольном аноде.

Раствор электролита содержит ионы  $Cu^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , ионы  $H^+$  из-за диссоциации воды и гидролиза соли  $CuSO_4$ , а также гидроксид-ионы  $OH^-$  в связи с диссоциацией воды. Из-за гидролиза соли pH этого раствора около 4. При пропускании тока ионы  $Cu^{2+}$  и  $H^+$  перемещаются к катоду, а ионы  $SO_4^{2-}$  и  $OH^-$  — к аноду. Так как стандартный электродный потенциал пары  $Cu^{2+}/Cu$  ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$ ) положительнее электродного потенциала пары  $2H^+/H_2$  при pH 4 ( $E_{2H^+/H_2}^0 = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,23 \text{ В}$ ), то, принимая от катода по два электрона, ионы  $Cu^{2+}$  превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается медью. Так как стандартный электродный потенциал ионов  $SO_4^{2-}$  ( $E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = +2,01 \text{ В}$ ) положительнее электродного потенциала разложения воды при pH 4 ( $E_{O_2+4H^+/2H_2O}^0 = 1,228 - 0,059 \text{ pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 4 = +0,995 \text{ В}$ ), то на аноде происходит выделение кислорода. На катоде выделяется металл. Общая схема электролиза  $CuSO_4$  выглядит следующим образом:

$CuSO_4$ (в растворе $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$Cu^{2+} + 2e = Cu^0$	$2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+(H_2SO_4)$

**6. Электролиз водного раствора сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) на медном аноде.**

Особым образом протекает электролиз, когда анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе. В этом случае у анода никакие ионы воды не разряжаются, но сам анод постепенно растворяется. Весь процесс снова сводится к выделению меди ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ) на катоде, так как ее электродный потенциал положительнее, чем потенциал выделения водорода ( $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,23 \text{ В}$  из воды при имеющемся здесь значении pH 4 при гидролизе соли). Постепенно растворяется медный анод, поскольку электродный потенциал меди менее положителен, чем потенциал выделения кислорода ( $E_{\text{O}_2+4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}}^0 = +0,995 \text{ В}$  из воды при pH 4).

Количество  $\text{CuSO}_4$  в растворе остается неизменным, на катоде выделяется металл. Этот процесс применяют для получения чистых и сверхчистых металлов не только в растворах, но и в расплавах.

Общая схема электролиза  $\text{CuSO}_4$  выглядит следующим образом:

$\text{CuSO}_4$ (в растворе $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{2+}$

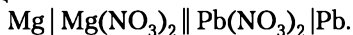
### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте потенциал водородного электрода в кислой среде с pH 3.
2. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из свинцового и медного электродов, погруженных соответственно в растворы  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л. Стандартные электродные потенциалы свинца и меди соответственно равны:  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$  и  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ .
3. Какие из следующих покрытий: цинковое, оловянное, медное, никелевое и хромовое даже при их нарушении будут защищать железо от коррозии? Ответ обоснуйте.
4. Как происходит коррозия железа, покрытого слоем олова, в кислой среде и во влажном воздухе в случае частичного нарушения покрытия? Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите соответствующие электронные уравнения, характеризующие протекание данных процессов.
5. Как происходит коррозия железа, покрытого слоем цинка, в кислой среде и во влажном воздухе в случае нарушения покрытия? Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите соответствующие электронные уравнения, характеризующие протекание данных процессов.
6. Как протекает электролиз  $\text{NaCl}$  в водном растворе и в расплаве в инертной атмосфере? Приведите электронные уравнения реакций, происходящих на электродах.
7. Как протекают анодный и катодный процессы в гальваническом элементе, составленном согласно следующей схеме:  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$ ? Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента при стандартных условиях.
8. Как протекают анодные и катодные процессы при электролизе водного раствора нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) с двумя угольными электродами, а также с угольным катодом и серебряным анодом?
9. В течение некоторого времени проводили электролиз водных растворов иодида и сульфата калия ( $\text{KI}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) с инертными электродами. Изменилось ли количество соли в растворах в том и другом случае? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и катоде.
10. Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых медь ( $\text{Cu}$ ) была бы катодом, а в другом — анодом. Напишите для каждого из этих гальванических элементов электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и рассчитайте величины их ЭДС при стандартных условиях.

11. Напишите электронные уравнения электрохимических процессов, протекающих на инертных катоде и аноде, при электролизе водного раствора бромида меди ( $\text{CuBr}_2$ ).

12. Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых хром (Cr) является катодом, а в другом — анодом. Напишите для каждого из этих гальванических элементов электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и рассчитайте их ЭДС при стандартных условиях.

13. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов, протекающих в гальваническом элементе, составленном согласно следующей схеме:



Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента при стандартных условиях.

14. Пластины кобальта (Co) и никеля (Ni) опущены в водные растворы их солей. В каком соотношении должны быть концентрации ионов этих металлов в растворах, чтобы потенциалы указанных электродов были одинаковы?

15. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:  $\text{Pb} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$ . Напишите электронные уравнения процессов, проходящих в данном случае на аноде и катоде.

16. Рассчитайте, какой из электродов имеет большее значение потенциала: никелевый (Ni), находящийся в растворе электролита с активной концентрацией ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , равной  $10^{-3}$  моль/л, или кобальтовый (Co), находящийся в растворе электролита с активной концентрацией ионов  $\text{Co}^{2+}$ , равной  $10^{-2}$  моль/л.

17. Водный раствор содержит катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . В какой последовательности при электролизе будут восстанавливаться на катоде указанные катионы, если их активные концентрации в растворе одинаковы? Ответ обоснуйте.

18. Определите силу тока, если за 40 мин при электролизе раствора серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в нормальных условиях на катоде выделилось 480 мл водорода ( $\text{H}_2$ ).

19. Напишите соответствующие электронные уравнения электрохимических процессов, протекающих при коррозии железа (Fe), покрытого хромом (Cr), в кислой среде и в атмосфере влажного воздуха в случае нарушения данного покрытия.

20. Определите объем хлора, выделившегося на электроде при нормальных условиях в результате реакции:  $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ , если через электрохимическую ячейку прошло  $50 \text{ A} \cdot \text{ч}$  электричества и выход хлора по току составил 80%.

21. Рассчитайте силу так как в цепи при электролизе хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) на графитовых электродах, если за 1 ч на катоде при нормальных условиях выделилось 1,2 л водорода ( $\text{H}_2$ ).

22. Составьте уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ) с графитовым и кадмиевым анодами.

Дополнительно задачи см. в работе [1].



## Раздел II

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

---

---

---

Освоение материала этого раздела позволит студенту

**знать**

- общие закономерности свойств химических элементов в связи с их электронными конфигурациями;
- классификацию химических элементов по группам Периодической таблицы Менделеева;

**уметь**

- сравнивать строение и свойства атомов химических элементов по группе и по периоду;
- составлять уравнения реакций с учетом условий их осуществления, определенной реакционной способности атомов и соединений;
- рассчитывать и определять необходимые соотношения реагентов, а также возможный выход целевого продукта;

**владеть**

- Периодической таблицей Менделеева как основным инструментом для определения и предсказания свойств различных элементов;
  - основными методами химии элементов и их соединений.
- 

Химические элементы и их свойства рассмотрены в соответствии с 18-групповой Периодической таблицей Менделеева, позволяющей четко представлять группы химических элементов, наглядно анализировать влияние строения атомов на изменения свойств и реакционной способности химических элементов и соединений не только по группам, но и по периодам таблицы, включая вторичную периодичность свойств. Это является важным преимуществом данного учебника.

К каждой главе даны проблемные задачи, большое количество примеров, к ним приведены методики решений. Таким образом, можно самостоятельно проверить качество своей подготовки.

Тесты в данном разделе приводятся без разбора решений. Их использование определяется преподавателем с учетом специализации, направлений, профилей обучения и учебных программ по курсу.

При возникновении вопросов по теории химических реакций и процессов или о нахождении элементов в природе рекомендуется обращаться к учебникам по общей и неорганической химии (см. работы [1], [2]).





## Глава 11

### ГРУППА 1, S-ЭЛЕМЕНТЫ:

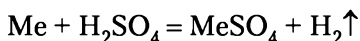
### ВОДОРОД И ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

#### Водород

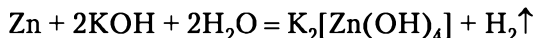
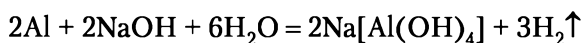
**Водород** имеет три изотопа:  $^1\text{H}$ -протий (простейший), тяжелый  $^2\text{H}(\text{D})$  — дейтерий и сверхтяжелый  $^3\text{H}(\text{T})$  — тритий. Степени окисления водорода: +1; 0; –1. Катион  $\text{H}^+$  (протон) имеет минимальный размер и может протонировать соединения, имеющие неподеленную пару электронов на каком-либо атоме. Поэтому в свободном виде протон  $\text{H}^+$  не существует. В естественных условиях водород обычно находится в молекулярном состоянии ( $\text{H}_2$ ) с ковалентной связью между атомами ( $\text{H}-\text{H}$ ) с энергией связи 435 кДж/моль. Температура горения водорода 4000–4500°C, что используется в водородной горелке, с помощью которой сваривают самые тугоплавкие металлы.

**Получение водорода.** В лабораторных условиях для получения водорода используют следующие методы.

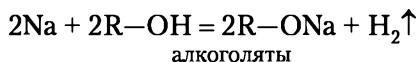
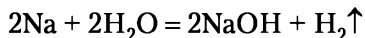
1. Взаимодействие металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода, с водным раствором серной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или хлороводородной кислоты:



2. Взаимодействие алюминия (Al) или цинка (Zn) с водными растворами щелочей:



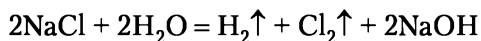
3. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой и со спиртами:



Реакцию используют для «гашения» обрезков щелочных металлов.

Основными промышленными способами получения водорода являются следующие.

1. Электролиз водных растворов щелочей и солей:



2. Пропускание паров воды над раскаленным углем:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$

3. Конверсия метана при 900°C:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$

4. Водород получают также из природного газа путем каталитического окисления метана кислородом:  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO}\uparrow + 4\text{H}_2\uparrow$

В последних трех случаях смесь полученных газов («водяной газ» или синтез-газ —  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) разделяют охлаждением. Оксид  $\text{CO}$  конденсируется, и водород отделяется.

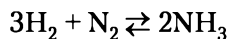
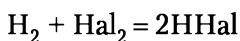
5. Водород получают в качестве побочного продукта при переработке нефти в процессах крекинга (350—400°C) и риформинга (500—800°C) углеводородов с получением углеводородов ряда бензола, обладающих бóльшим октановым числом и применяемых в качестве добавок к низкооктановому моторному топливу.

### Химические свойства водорода

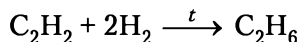
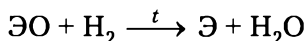
Атомы водорода намного активнее вступают в химические реакции по сравнению с его молекулами, которые требуют затрат энергии на распаривание электронов. В изолированной смеси газы  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  не реагируют между собой, если оставить смесь в темноте, не нагревать и не облучать светом ( $h\nu$ ). Та же реакция протекает с сильным взрывом, если массу  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  нагреть до 700°C или поджечь ее. Смесь водорода и кислорода в соотношении 2 : 1 называют «гремучим газом».

Из установок гидрирования веществ сначала эвакуируют атмосферный воздух, например, азотом, затем при 500°C осуществляют процесс восстановления водородом, после чего, отключив нагревание и ток водорода, систему продувают снова благородным (инертным) газом или азотом. Только после охлаждения завершают вторую продувку азотом, а установку разгружают.

Наиболее активно водород взаимодействует с фтором. Эта реакция сопровождается сильным взрывом. Для реакции с азотом необходимо наличие катализаторов и повышенное давление. Эти реакции можно представить следующими уравнениями:

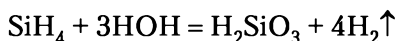
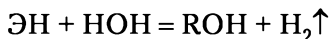


Широкое применение водород нашел в качестве восстановителя в реакциях с оксидами металлов и с непредельными углеводородами в присутствии катализатора:

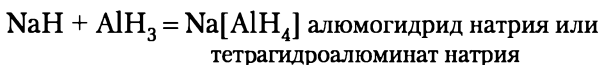


В реакциях с активными металлами водород проявляет *окислительные свойства*, превращаясь в анион  $\text{H}^-$ , называемый гидрид-ионом, а получающиеся вещества соответственно названы **гидридами**. Например:  $\text{H}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaNH}$  (гидрид натрия).

Соединения, содержащие гидрид-анион  $\text{H}^-$ , являются сильными восстановителями. Реакции гидридов с водой протекают как окислительно-восстановительные:  $\text{H}^-$  в гидриде реагирует с  $\text{H}^+$ , образуя  $\text{H}_2$ :



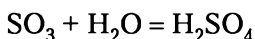
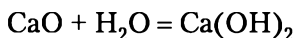
Основные и кислотные гидриды, взаимодействуя между собою в неводных растворах, образуют смешанные гидриды, например:



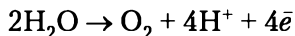
Эти реакции протекают по донорно-акцепторному механизму, в которых  $\text{BH}_3$  и  $\text{AlH}_3$  являются акцепторами, а гидрид натрия — донором, передающим гидрид-ион  $\text{H}^-$ .

Согласно протонной теории Бренстеда, вода обладает амфотерными свойствами (от греч. *amphóteros* — двойственность), т.е. может проявлять как кислотные, так и основные свойства. При взаимодействии с кислотой протоны кислоты протонируют молекулы воды и молекулы воды в данном случае играют роль основания.

В реакции воды с аммиаком  $(\text{NH})_3$ , где у атома азота имеется неподеленная пара электронов, вода играет роль кислоты. Протон, присоединяясь к атому азота, образует за счет донорно-акцепторной связи ион аммония  $\text{NH}_4^+$  и в конечном счете гидроксид аммония  $(\text{NH}_4\text{OH})$ . Амфотерные свойства вода проявляет при взаимодействии с основными и с кислотными оксидами:



В процессах коррозии вода действует как окислитель. При ржавлении железа протекает реакция:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ . В биохимических процессах вода является восстановителем (цикл лимонной кислоты) и осуществляет процесс окисления:



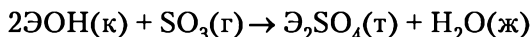
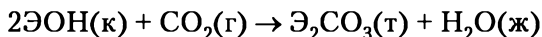
Соли образуют кристаллогидраты, в которых вода не гигроскопическая и удаляется нагреванием из многих кристаллогидратов при температуре значительно выше, чем  $105^\circ\text{C}$ .

**Гидроксиды ЭОН.** Гидроксиды щелочных металлов — белые кристаллические, легко плавящиеся и термически устойчивые вещества. За исключением  $\text{LiOH}$ , гидроксиды щелочных металлов гигроскопичны, расплываются на воздухе, поглощая влагу, легко растворимы в воде с выделением тепла. Их используют в качестве сильных осушителей. Они являются сильными основаниями. В ряду гидроксидов от  $\text{LiOH}$  до  $\text{CsOH}$  возрастает радиус атома щелочного металла и, как следствие, уменьшается прочность связи  $\text{Э—ОН}$ , что приводит к усилению основных свойств.

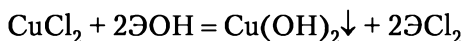
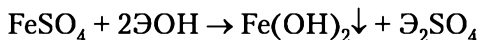
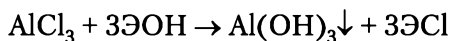
При электролизе водного раствора NaCl с нерастворимым анодом на электродах протекают следующие процессы. На катоде выделяется водород:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$  и образуется водный раствор щелочи, который сливают и упаривают до твердого гидроксида. На аноде возможны две реакции:



Щелочи реагируют не только с кислотами (реакция нейтрализации), но и с кислотными оксидами:



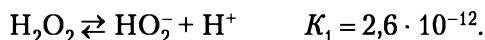
Щелочи реагируют с солями *p*- и *d*-элементов, образуя малорастворимые или нерастворимые осадки, что используют в качественном анализе:



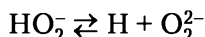
**Водородная связь** — это связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и атомом, обладающим высокой электроотрицательностью и имеющим свободную пару электронов. Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и энергией ван-дер-ваальсовых сил.

**Некоторые практически важные соединения водорода.** Твердые ионные гидриды: LiH, NaH, MgH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub> — тетрагидридоалюминат лития, NaBH<sub>4</sub> — тетрагидридоборат натрия. Газообразные ковалентные соединения: HCl, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>.

**Пероксид водорода** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — нестойкое вещество, постепенно разлагающееся на воду и кислород:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Атомы кислорода в пероксиде водорода имеют степени окисления –1:  $\text{H}^{+1}-\text{O}^{-1}-\text{O}^{-1}-\text{H}^{+1}$ . Пероксид водорода проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Пероксид водорода является слабой двухосновной кислотой:



Вторая ступень диссоциации практически не протекает и подавляется присутствием воды и ее ионов H<sup>+</sup>. При введении щелочи в раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> диссоциация протекает и по второй ступени:



о чем свидетельствует реакция гидроксида бария (сильной щелочи) с пероксидом водорода:  $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{BaO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Степень окисления атома кислорода в  $\text{H}_2\text{O}_2$  промежуточная и равна -1. Следовательно,  $\text{H}_2\text{O}_2$  может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Эти процессы характеризуются следующими значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

а) как *окислитель*:

в кислой среде:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^0 = 1,77 \text{ В}$ ;

в щелочной среде:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$ ,  $E^0 = 0,88 \text{ В}$ ;

б) как *восстановитель*:

в кислой среде:  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$ ,  $E^0 = 0,68 \text{ В}$ ;

в щелочной среде:  $\text{HO}_2^- + \text{O}^- - 2\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^0 = -0,08 \text{ В}$ .

Из приведенных значений редокс-потенциалов очевидно, что окислительные свойства у  $\text{H}_2\text{O}_2$  выражены сильнее, чем восстановительные.

**Щелочные металлы:** литий  ${}_3\text{Li}$ , натрий  ${}_{11}\text{Na}$ , калий  ${}_{19}\text{K}$ , рубидий  ${}_{37}\text{Rb}$ , цезий  ${}_{55}\text{Cs}$ , франций  ${}_{87}\text{Fr}$

По электронному строению атомов  $ns^1$  щелочные металлы входят в группу 1 Периодической таблицы. Общее название этой группы элементов связано с тем, что при взаимодействии щелочных металлов с водой образуется едкая щелочь. Они с легкостью отдают электрон, переходя к законченной электронной оболочке предыдущего уровня благородного газа, являясь *очень сильными восстановителями*. Степень окисления щелочных металлов в соединениях +1. Высокая химическая активность металлов группы 1 объясняется большими радиусами атомов и небольшими значениями энергии ионизации. Большая часть их соединений хорошо растворима в воде.

Щелочные металлы получают электролизом расплавов их солей или гидроксидов. Реакционная способность металлов возрастает от Li к Fr. Литий медленно реагирует с водой при  $20^\circ\text{C}$ ; натрий взаимодействует с водой бурно; в аналогичных условиях K, Rb и Cs реагируют с взрывом:  $2\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MeOH} + \text{H}_2\uparrow$ .

При нагревании до высокой температуры соединения щелочных металлов окрашивают пламя, что можно связать с возбуждением электронов атомов и последующим переходом их на основной уровень. Пары щелочных металлов и их соединений в пламени имеют характерный цвет, что используется в аналитических целях (проба Бейльштейна): Li — алый; Na — желтый; K — фиолетовый; Rb — бело-розовый; Cs — голубой. Щелочные металлы хранят под слоем вазелина, парафина или керосина либо в запаянных в инертной атмосфере ампулах.

**Натрий** (а точнее, его соединения) использовался с давних времен. Например, природную соду (натрон), встречающуюся в водах натронных озер в Египте, древние египтяне использовали для бальзамирования, отбеливания холста, при варке пищи, изготовлении красок и глазурей. Название «натрий» (*natrium*) происходит от араб. натрун (греч. *nitron*) и первоначально оно относилось к природной соде. Сам элемент ранее именовался содием (лат. *sodium*).

**Калий** использовался с давних времен. Золу, образующуюся при сжигании соломы или древесины, обрабатывали водой, а полученный раствор (щелок) после фильтрования выпаривали. Сухой остаток, помимо

карбоната калия, содержал сульфат калия  $K_2SO_4$ , соду  $Na_2CO_3$  и хлорид калия  $KCl$ . Электролизом твердого едкого кали  $KOH$  был выделен калий как металл. Было предложено название «калий» (лат. *kalium*, от араб. аль-кали — поташ).

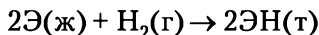
**Рубидий** был открыт при изучении методом спектрального анализа природных алюмосиликатов. Название новый элемент получил по цвету наиболее характерных красных линий спектра (от лат. *rubidus* — темно-красный).

**Цезий** был открыт также методом спектрального анализа и назван цезием по двум ярким линиям в синей части спектра (от лат. *caesius* — небесно-голубой).

### Химические свойства щелочных металлов

**Простые вещества.** По химическим свойствам щелочные металлы исключительно реакционноспособны, причем активность их по направлению от лития к цезию обычно возрастает. Во всех соединениях они одновалентны.

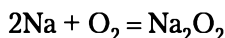
**Реакции с водородом.** Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды ЭН. Их получают из расплавленных щелочных металлов при повышенном давлении водорода:



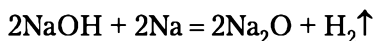
В гидридах щелочных металлов водород присутствует в степени окисления  $-1$ , образуя гидридный анион  $H^-$ .

**Реакции с кислородом.** При взаимодействии с кислородом щелочные металлы дают *оксиды* ( $Э_2O$ ), *пероксиды* ( $Э_2O_2$ ) и *надпероксиды* ( $ЭO_2$ ). Какой продукт получается в результате этой реакции, зависит от металла.

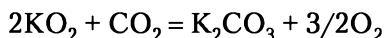
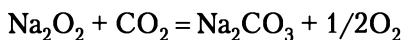
При горении натрия на воздухе в основном образуются *пероксид*  $Na_2O_2$  и небольшая примесь *надпероксида*  $NaO_2$ :



Действием точно рассчитанного количества кислорода и соответствующих металлов в жидком аммиаке получают оксиды:



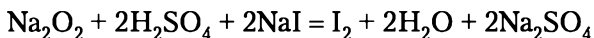
Смесь пероксида натрия  $Na_2O_2$  и супероксида калия  $KO_2$  применяют в изолирующих дыхательных аппаратах, так как в этом случае число молей выделившегося кислорода может быть равно числу молей поглощенного  $CO_2$ :



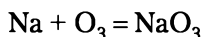


При соотношении  $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{KO}_2 = 1 : 2$  поглощение  $\text{CO}_2$  происходит без изменения общего давления.

Оксиды щелочных металлов практически не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, тогда как остальные соединения: пероксиды и надпероксиды — являются очень сильными окислителями за счет избыточного кислорода:

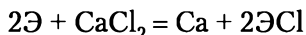
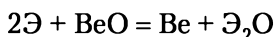


Для щелочных металлов конца группы характерно образование довольно устойчивых *озонидов* состава  $\text{O}_3$ . Устойчивость озонидов возрастает в ряду от лития к калию. Их получают действием озона  $\text{O}_3$  на соответствующие гидроксиды или непосредственно на металлы:

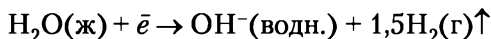
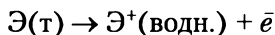


Озониды щелочных металлов являются сильнейшими окислителями.

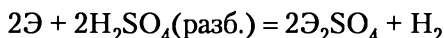
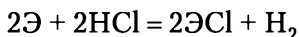
**Реакции с оксидами металлов, с водой и с кислотами.** Щелочные металлы вследствие высокой химической активности могут восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей:



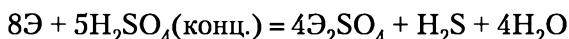
Щелочные металлы реагируют с водой с образованием гидроксидов и с выделением водорода. С литием реакция протекает спокойно, с натрием с загоранием выделяющегося в реакции водорода, с калием и далее вниз по группе — со взрывом:



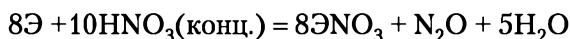
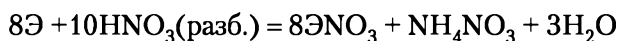
По отношению к хлороводородной и разбавленной серной кислотам все щелочные металлы реагируют со взрывом и с выделением водорода:



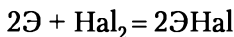
Концентрированную серную кислоту щелочные металлы восстанавливают, главным образом, до сероводорода:



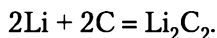
В реакции щелочного металла с разбавленной азотной кислотой преимущественно получается аммиак или нитрат аммония, а с концентрированной — азот или оксид азота(I):



**Реакции с неметаллами.** Все щелочные металлы восстанавливают галогены ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) с возрастанием реакционной способности от Li к Cs:

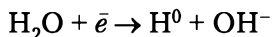
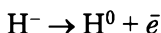
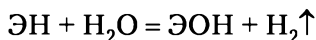


С азотом и углеродом непосредственно соединяется только литий:



Практическое значение имеет реакция с жидким или газообразным аммиаком ( $NH_3$ ) при нагревании с металлическим натрием:  $Na(т) + NH_3(ж) \rightarrow NaNH_2 + 0,5H_2\uparrow$  с образованием амида натрия  $NaNH_2$  (он используется в производстве витамина А).

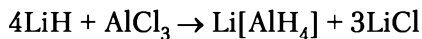
**Соединения с водородом.** По внешнему виду и большинству физических свойств гидриды щелочных металлов ЭН похожи на соответствующие галогидные соли. Все гидриды щелочных металлов нестойки и при нагревании разлагаются на металл и водород. Они являются сильными восстановителями. При взаимодействии с водой происходит бурная реакция, протекающая по схеме, в которой гидрид-ион  $H^-$  выступает в качестве восстановителя, а водород воды — в качестве окислителя:



В результате реакции образуются водород и соответствующее основание.

Основания также образуются и при взаимодействии гидридов щелочных металлов с кислородом:  $2ЭН + O_2 = 2ЭОН$ .

В неводных растворителях эти гидриды легко (особенно LiH и NaNH) реагируют с галогенидами или гидридами бора (В) и алюминия (Аl), образуя соответствующие борогидриды  $Э[BH_4]_n$  и алюмогидриды  $Э[AlH_4]_n$ . Например:



Алюмогидрид лития  $Li[AlH_4]$  является сильным восстановителем, содержащим четыре иона  $H^-$ . В водной среде он гидролизуется до соответствующего основания с выделением водорода:



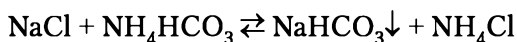
Для получения гидроксидов щелочных металлов обычно используют электролиз соответствующих водных растворов солей. Например, для получения NaOH исходным является водный раствор поваренной соли NaCl, где растворено до 600 г/л соли. Катодное и анодное пространства в этом процессе разделены диафрагмой, поскольку на катоде при разложении воды выделяется водород, а на аноде — галогены. Катод изготавливают из стали, а анод — графитовый.

**Карбонаты и гидрокарбонаты.** Природная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержится в воде содовых озер, которые имеются в России в Западной Сибири. Образование в них соды обусловлено бактериальным восстановлением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до  $\text{Na}_2\text{S}$  и переходом последнего в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  под действием воды и углекислоты воздуха. При обычной температуре гидрокарбонаты устойчивы, но при нагревании довольно легко переходят в соответствующие средние соли угольной кислоты:



Кроме соды в значительных количествах потребляется промышленностью (преимущественно стекольной) карбонат калия (тривиальное название поташ) —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Основное значение для производства соды имеет аммиачный метод, основанный на реакции



равновесие которой почти нацело смещено вправо (вследствие очень малой растворимости  $\text{NaHCO}_3$  в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Концентрированный раствор  $\text{NaCl}$  сначала насыщают аммиаком, а затем обрабатывают оксидом углерода(IV), получаемым за счет обжига  $\text{CaCO}_3$ . Выделяющийся  $\text{NaHCO}_3$  отфильтровывают и нагреванием переводят в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , причем образующийся  $\text{CO}_2$  возвращают в производство. Содержащий  $\text{NH}_4\text{Cl}$  маточный раствор обрабатывают гашеной известью и выделяющийся при этом аммиак также возвращают в производство. Этот метод впервые предложил в 1863 г. бельгийский инженер-технолог Э.-Г. Сольве.

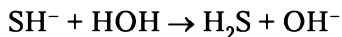
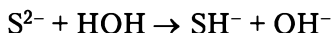
**Сульфаты  $\text{Э}_2\text{SO}_4$  и гидросульфаты  $\text{ЭНСO}_4$ .** Подобно карбонатам, известны кислые ( $\text{ЭНСO}_4$ ) и средние ( $\text{Э}_2\text{SO}_4$ ) сульфаты щелочных металлов. Практическое значение имеют, главным образом,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (в технике часто называемый просто сульфат) и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Важнейшим их потребителем является стекольная промышленность. Кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (природный минерал «мирабилит» или «глауберова соль») содержится в воде залива Кара-Богаз-Гол на Каспийском море. Применяется в медицине как слабительное средство. Гидрокарбонаты устойчивы при обычной температуре, но при нагревании довольно легко переходят в соответствующие средние соли угольной кислоты:



Вследствие гидролиза растворы их показывают слабощелочную реакцию. Практическое применение находит, главным образом,  $\text{NaHCO}_3$  («питьевая сода»), используемая в медицине, кондитерской промышленности и т.д.

**Сульфиды  $\text{Э}_2\text{S}$ .** Сульфиды щелочных металлов ( $\text{Э}_2\text{S}$ ) представляют собой бесцветные твердые вещества, разлагающиеся постепенно на воздухе. В результате гидролиза их растворы показывают сильнощелочную реакцию. В знаменитых физиологически целебных водах (Мацеста) при-

существует сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), при гидролизе которого выделяется сероводород — действующее начало щелочной сероводородной воды:



### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Напишите электронные конфигурации каждого щелочного металла и укажите валентные электроны.
2. Какие изотопы водорода известны? Все ли они встречаются в природе?
3. Какими способами получают молекулярный водород: а) в лаборатории; б) в промышленности? Как получают щелочные металлы в виде простых веществ?
4. Могут ли атомы водорода при взаимодействии с иными химическими элементами выступать в роли окислителя?
5. К какому типу реакций относится реакция разложения пероксида водорода?
6. Объясните, какие химические свойства характерны для щелочных металлов и как они изменяются в ряду литий — натрий — калий — рубидий — цезий.
7. На чем основаны способы получения щелочных металлов в промышленности?
8. Какие кислородные соединения образуют щелочные металлы? Как их получают?
9. На чем основан способ получения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по Сольве?

### Примеры решения задач

1. В какой массе  $\text{NaOH}$  содержится тоже количество вещества эквивалентов, что и в 140 г  $\text{KOH}$ ?

*Решение.* Масса вещества эквивалентов  $\text{NaOH}$   $23 + 16 + 1 = 40$  г/моль;

Масса вещества эквивалентов  $\text{KOH}$   $39 + 16 + 1 = 56$  г/моль;

140 г  $\text{KOH}$  содержат  $140 : 56 = 2,5$  моль  $\text{KOH}$ ;

2,5 моль  $\text{NaOH}$  весят  $2,5 \cdot 40 = 100$  г  $\text{NaOH}$ .

2. Исходя из молярной массы воды, определите абсолютную массу молекулы воды в граммах.

*Решение.*  $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 + 16 = 18$  г/моль;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ;

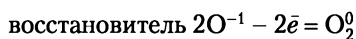
Абсолютная масса молекулы воды:  $18 : 6,02 \cdot 10^{23} = 3 \cdot 10^{-23}$  г.

3. Как применяют пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в окислительно-восстановительных реакциях?

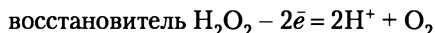
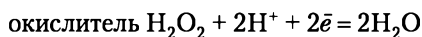
*Решение.* Степень окисления атомов кислорода в  $\text{H}_2\text{O}_2$  равна  $-1$ , т.е. имеет промежуточное значение между его степенями окисления в простом веществе (0) и в молекуле воды ( $-2$ ). Поэтому  $\text{H}_2\text{O}_2$  обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, хотя его окислительные свойства выражены более четко, чем восстановительные.

Окислительно-восстановительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$  выражают следующими электронными и ионно-электронными уравнениями.

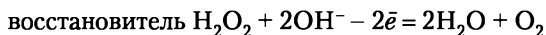
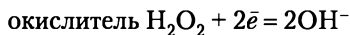
Электронные уравнения:



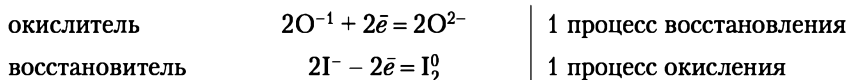
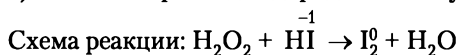
Ионно-электронные уравнения в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ):



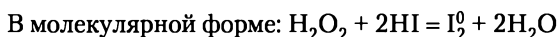
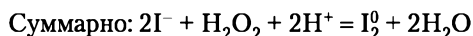
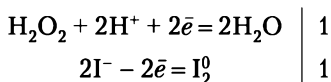
Ионно-электронные уравнения в щелочной среде ( $\text{pH} > 7$ ):



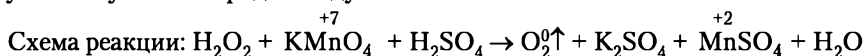
а) Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



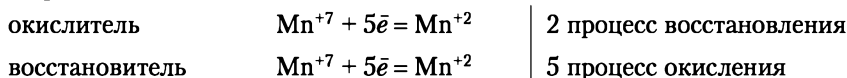
Ионно-электронный баланс:



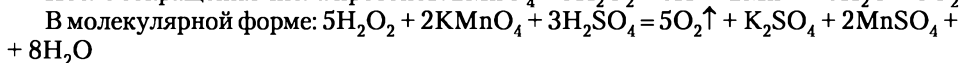
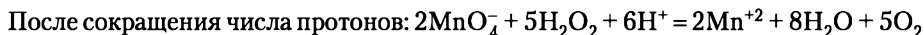
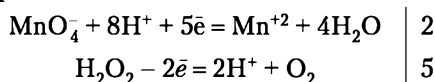
При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя молекулы кислорода и воду:



Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



## Задачи для самостоятельного решения

1. Как изменяется реакционная способность щелочных металлов с увеличением порядкового номера химического элемента? Объясните причину этого явления.

2. Как получают боргидрид натрия и алюмогидрид лития? Напишите уравнения реакций. Приведите примеры уравнений реакций боргидрида натрия и алюмогидрида лития в процессах восстановления. Определите их молярные массы вещества эквивалентов.

3. Чему равен при нормальных условиях эквивалентный объем водорода? Вычислите молярную массу вещества эквивалентов металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 л водорода при нормальных условиях.

4. Приведите электронные, электронно-ионные и молекулярные уравнения на окислительно-восстановительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

5. Могут ли атомы водорода при взаимодействиях с химическими веществами выступать в роли окислителя или восстановителя? Приведите уравнения реакций.

6. Почему по химическим свойствам литий сильно отличается от остальных s-элементов группы 1? Почему значение относительной электроотрицательности лития принято за единицу? Как и почему изменяются химические свойства металлов группы 1 по вертикали?

7. На чем основаны способы получения щелочных металлов и щелочей в промышленности? Приведите уравнения реакций.

8. Как реагирует  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой и в щелочной среде? Где его применяют? Какая химическая реакция протекает в процессе реставрации картин? Приведите уравнения реакций.

9. Приведите доказательство и объясните, почему сильно различаются температура плавления и температура кипения у лития и цезия.

Температура плавления

Температура кипения

Li — 179°C

Li — 1609°C

Cs — 29,7°C

Cs — 670°C

10. Почему щелочные металлы хранят под слоем керосина в металлических емкостях и почему керосин не реагирует со щелочными металлами? Щелочные металлы хорошо растворяются в ртути. Что образуется и как это свойство используют технически? Приведите пример.

11. Можно ли в контакте металла с кислородом воздуха получить оксиды щелочных металлов общей формулы  $\text{Э}_2\text{O}$ ? Как их получают? Приведите уравнения реакций.

12. Как получают соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по методу Сольве? Приведите по стадиям уравнения реакций.

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие методы используют в промышленности для получения водорода: а) пароводяная конверсия метана ( $\text{CH}_4$ ); б) пароводяная конверсия оксида углерода(IV)  $\text{CO}_2$ ; в) пароводяная конверсия оксида углерода(II) (CO); г) электролиз водного раствора хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ); д) взаимодействие цинка с хлороводородной кислотой  $\text{HCl}$ ?

1) а, в; 2) в, г; 3) а, г; 4) а, д; 5) а, б, д.

2. С какими из следующих веществ взаимодействует водород при нагревании: а) с бором; б) с кальцием; в) с кремнием; г) с оксидом меди(II); д) с фосфором?

1) б, в, г; 2) а, в, д; 3) в, г, д; 4) а, г; 5) а, б.

3. В результате какой из нижеприведенных реакций можно получить пероксид водорода?

1)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3)  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; 5)  $\text{BaO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

4. Из перечисленных ниже свойств отметьте характерные свойства пероксида водорода: а) проявляет только окислительные свойства; б) проявляет только восстановительные свойства; в) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства; г) неустойчив, разлагается при нагревании; д) термически устойчив.

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, г, д.

5. Какое вещество образует натрий при взаимодействии с кислородом?

1) Оксид; 2) пероксид; 3) надпероксид; 4) озонид; 5) натрий и кислород не взаимодействуют.

6. Какие вещества образуют калий, рубидий и цезий при взаимодействии с кислородом?

1) Оксиды; 2) пероксиды; 3) надпероксиды; 4) озониды; 5) эти вещества с кислородом не взаимодействуют.

7. Какие соединения образуются в результате реакции:  $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \dots$ ? а)  $\text{NaOH}$ ;

б)  $\text{Na}_2\text{O}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; г)  $\text{H}_2$ ; д)  $\text{O}_2$ .

1) а, г; 2) б, в; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

8. Какие соединения образуются в результате реакции:  $\text{KO}_2 + \text{CO}_2 = \dots$ ? а)  $\text{K}_2\text{O}$ ;

б)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; в)  $\text{K}_2\text{O}_2$ ; г)  $\text{O}_2$ ; д)  $\text{CO}$ .

1) а, г; 2) б, в; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

9. Какие соединения образуются в результате реакции:  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \dots$ ? а)  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

б)  $\text{NaO}_2$ ; в)  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{O}_2$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

1) а, г; 2) б, в; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются в результате реакции:  $\text{CsO}_2 + \text{NH}_3 = \dots$ ? а)  $\text{H}_2\text{O}$ ;

б)  $\text{CsNO}_3$ ; в)  $\text{H}_2$ ; г)  $\text{N}_2$ ; д)  $\text{CsOH}$

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, г, д.

Дополнительно задачи см. в работе [3].



## Глава 12

# ГРУППА 2, S-ЭЛЕМЕНТЫ: БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

На внешнем энергетическом уровне атомов группы 2 находятся два  $s$ -электрона. Бериллий и магний значительно отличаются по свойствам от щелочноземельных элементов этой группы — кальция, стронция, бария и радия. Кальций, стронций и барий называют щелочноземельными металлами, поскольку их оксиды (исторически соли получали из «земель») при растворении в воде образуют гидроксиды,  $\text{pH} > 7$ . В свободном состоянии элементы этой группы представляют собою легкие, тугоплавкие металлы стального цвета (магний — серебристого). На воздухе они неустойчивы (кроме бериллия), что в большей степени касается щелочноземельных металлов. Поэтому металлы Ca, Sr, Ba хранят без доступа воздуха в герметичных сосудах либо под слоем низкокипящих углеводородов.

При нагревании элементы группы 2, кроме бериллия, образуют с водородом солеобразные гидриды  $\text{ЭH}_2$ :  $\text{Э} + \text{H}_2 = \text{ЭH}_2$ .

Щелочноземельные металлы можно качественно определить по окраске пламени горелки (проба Бейльштейна): Ca — розовато-оранжевая, Sr — красно-малиновая, Ba — зеленая, в то время как Be и Mg не дают характерных цветов.

Собственных минералов бериллия известно около 30, но используется в основном берилл ( $\text{Al}_2\{\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ ), что можно представить в виде оксидов:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и доломит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , имеющие некоторое содержание берилла и примесей. Бериллий является довольно распространенным элементом, его кларк составляет  $10^{-3}\%$ . Бериллий — единственный элемент Периодической системы, имеющий при четном номере всего один стабильный изотоп. Монокристаллы берилла, включающие атомы хрома, — изумруды, а включающие атомы железа, — аквамарины разных оттенков, но в основном цвета «морской воды».

Магнием богата земная кора, его содержат почти 200 минералов (апатиты, фосфориты, магнезит, доломит, карналлит, нерудные запасы и т.д.). В водах Мирового океана в  $1 \text{ м}^3$  содержится 4 кг магния, придающего воде горький вкус. Соединения магния постоянно содержатся в растениях и животных организмах. На земной поверхности Mg находится, главным образом, в виде минерала доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и магнезита  $\text{MgCO}_3$ . Сырьем для получения металлического магния служит минерал карнал-

лит. Огромны его запасы в России в Соликамске, где пласты достигают 100 м. Его кларк очень велик (1,4%), еще более кларк кальция — 1,5%.

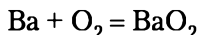
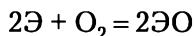
*Карбонат кальция*  $\text{CaCO}_3$  в виде известняка и мела иногда участвует в горообразовании, его окристаллизованной формой является мрамор, что в природе встречается реже. Фторид  $\text{CaF}_2$  — флюорит — полудрагоценный минерал и является ресурсом получения не только кальция, но и фтора. Помимо различных сложных силикатных пород  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  находятся в виде труднорастворимых углекислых солей:  $\text{CaCO}_3$  — кальцит;  $\text{SrCO}_3$  — стронцианит;  $\text{BaCO}_3$  — витерит и в виде сернокислых солей.

Стронций и барий в земной коре находятся, главным образом, в виде карбонатов и сульфатов, входящих изоморфно в структуру апатита, в основном состоящего из кальциевой соли ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и являющегося сырьем в производстве фосфорных удобрений. Кларки стронция и бария почти одинаковы, соответственно  $8 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}\%$ .

Самый стабильный радионуклид  $^{226}\text{Ra}$  присутствует в урановых рудах. Первичное месторождение радия как продукта радиоактивного распада урана связано с урановыми рудниками, где на 1000 кг урана приходится около 0,3 г радия. Добыто его пока лишь немного более 1 кг. Радием относительно «богато» дно Мирового океана. По химической активности радий активнее бария.

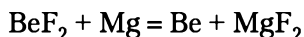
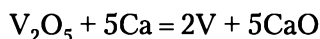
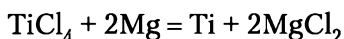
### Химические свойства

При взаимодействии с кислородом все металлы этой группы образуют **оксиды ЭО**. Для бария как наиболее активного щелочноземельного металла даже при температуре  $500^\circ\text{C}$  устойчивым соединением является пероксид  $\text{BaO}_2$ :



В целом, однако, тенденция к образованию пероксидов у элементов группы 2 выражена слабее, чем у щелочных металлов.

Металлы группы 2 по величинам стандартных окислительных потенциалов — сильные восстановители. Поэтому магний и щелочноземельные металлы могут восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей. Например:



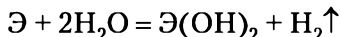
Активность металлов и их восстановительная способность увеличиваются в ряду:  $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ . В соединениях элементы группы 2 имеют степень окисления +2.

Из-за наличия защитной оксидной пленки бериллий практически не реагирует с холодной водой, очень медленно взаимодействует с горячей водой и с водяным паром. Магний является сильным восстановителем ( $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,3 \text{ В}$ ), но с холодной водой реакция ограничивается образова-

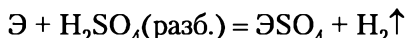
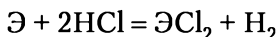
нием пленки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , растворение магния ускоряется только при нагревании. Особенно бурно магний взаимодействует с водяным паром:



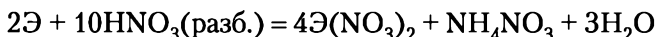
Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой с выделением водорода и с образованием сильного основания общей формулы  $\text{Э}(\text{OH})_2$ :



Все металлы группы 2 растворяются в растворах разбавленных сильных минеральных кислот, не являющихся окислителями, с выделением водорода:



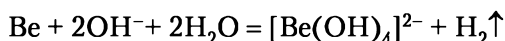
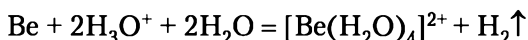
Разбавленную азотную кислоту металлы группы 2 восстанавливают, главным образом, до аммиака или до нитрата аммония:



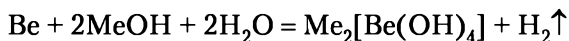
Бериллий растворяется в  $\text{HNO}_3$  лишь при нагревании.

Концентрированные кислоты-окислители  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  без нагревания пассивируют бериллий. В крепкой серной кислоте щелочноземельные элементы почти не растворяются ввиду образования на их поверхности пленки из малорастворимых солей  $\text{ЭSO}_4$ .

Бериллий — типично амфотерный элемент. Он взаимодействует и с кислотами, и с концентрированными растворами щелочей уже при  $20^\circ\text{C}$ , вытесняя водород:



Для него характерно образование комплексных ионов анионного типа:



В этом химическом свойстве — амфотерности — бериллий проявляет сходство с алюминием (см. группу 13).

В реакциях с неметаллами при нагревании элементы группы 2 образуют соответствующие бинарные соединения.

**Галогениды** получают прямым синтезом:  $\text{Э} + \text{Cl}_2 = \text{ЭCl}_2$ . Элементы группы 2 образуют при нагревании сульфиды, нитриды, карбиды и фосфиды.

**Сульфиды:**  $\text{Э} + \text{S} = \text{ЭS}$

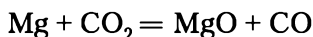
**Нитриды:**  $3\text{Э} + \text{N}_2 = \text{Э}_3\text{N}_2$

**Карбиды:**  $\text{Э} + 2\text{C} = \text{ЭC}_2$

**Фосфиды:**  $3\text{Э} + 2\text{P} = \text{Э}_3\text{P}_2$

Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами. Магниева лента сгорает в атмосфере оксида углерода(IV)  $\text{CO}_2$ . Но, так

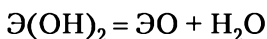
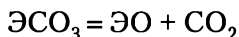
как магний имеет высокое сродство к кислороду, он «отбирает» кислород у  $\text{CO}_2$ :



Поэтому горящий магний нельзя тушить углекислотным огнетушителем.

**Оксиды ЭО** — порошкообразные вещества белого цвета.

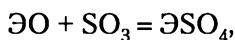
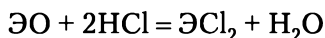
В промышленности и в лабораторных условиях оксиды получают не из металлов, а термическим разложением карбонатов или гидроксидов (кроме  $\text{BaO}$ ):



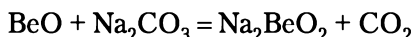
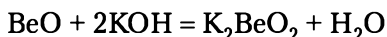
Оксид бария получают по реакции



Все оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



$\text{BeO}$  как амфотерный оксид реагирует со щелочами с образованием комплекса и с основными солями (при сплавлении):

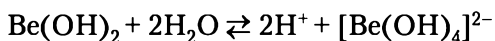
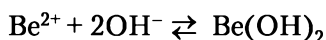
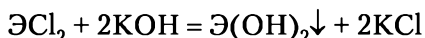


**Гидроксиды  $\text{Э(OH)}_2$**  элементов группы 2 — белые порошкообразные вещества с ионной кристаллической решеткой. Они могут быть получены как в безводном состоянии, так и в виде кристаллогидратов с одной, двумя, тремя и восемью молекулами воды. Их растворимость в воде относительно невелика и увеличивается при переходе от  $\text{Be(OH)}_2$  к  $\text{Ba(OH)}_2$ .

Гидроксиды  $\text{Э(OH)}_2$  более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства усиливаются от  $\text{Be(OH)}_2$  к  $\text{Ba(OH)}_2$ . Так,  $\text{Be(OH)}_2$  и  $\text{Mg(OH)}_2$  — слабые основания,  $\text{Ba(OH)}_2$  — щелочь (сильное основание).

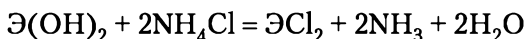
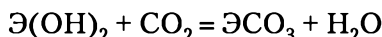
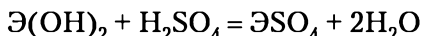
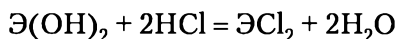
При нагревании гидроксиды разлагаются, переходя в оксиды:  $\text{Э(OH)}_2 = \text{ЭO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Гидроксиды бериллия и магния получают обменными реакциями между растворимой солью металла и щелочью (в случае  $\text{Be(OH)}_2$  следует избегать избытка щелочи и щелочной среды), так как образуется анионный комплексный ион  $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$ , который можно осадить в виде основного карбоната при нагревании в присутствии карбоната аммония:

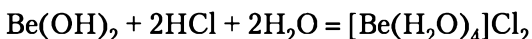


Гидроксиды кальция, стронция и бария получают взаимодействием их оксидов с водой:  $\text{ЭО} + \text{H}_2\text{O} = \text{Э(ОН)}_2$ .

Гидроксиды щелочноземельных металлов энергично взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами, участвуют в обменных реакциях с солями:



$\text{Be(ОН)}_2$  амфотерен, растворяясь в кислотах и щелочах, образует аква- и гидроксокомплексы:



Со щелочами бериллий образует **оксосоли** (ср. со свойствами алюминия, см. группу 13):



Бериллаты типа  $\text{Me}^{\text{I}}\text{BeO}_2$  ( $\text{Me}^{\text{I}}$  — катион щелочного металла) являются солями с анионом  $\text{BeO}_2^{2-}$ , в чем проявляется кислотная функция бериллия. Но образование предполагаемой кислоты  $\text{H}_2\text{BeO}_2$  в водных растворах относится к области гипотетического.

Гидроксид  $\text{Mg(ОН)}_2$  считают основанием средней силы. Соединения кальция и магния в огромных масштабах применяются в строительной технологии в качестве вяжущих веществ. Обычный портландцемент получают спеканием смеси известняка, глины и песка; при этом получается цементный клинкер, состоящий из оксидов:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др. Клинкер размалывают в тонкий порошок — цемент с добавлением 5–6% полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . При затворении водой цемент твердеет, при этом происходит ряд сложных физико-химических процессов с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

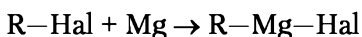
Магнезиальный цемент получают смешиванием  $\text{MgO}$  (жженная магнезия, каустический магнезит) с 30%-ным раствором  $\text{MgCl}_2$ . При твердении этой смеси образуется неорганический полимер  $\text{НОMg}(-\text{Mg}-\text{O}-)_n\text{MgCl}$ , устойчивый к кислотам и щелочам. Из магнезиального цемента (с различными наполнителями) делают фибролитовые плиты, подоконники и ступеньки лестниц в домах.

Важным вяжущим материалом является алебастр, состоящий из  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и высокодисперсного  $\text{CaSO}_4$ . Его получают частичным обезвоживанием (150–160°C) гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При добавлении воды к алебастру образуется  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллы которого переплетаются, сворачиваются, образуя прочную массу.

Карбиды элементов группы 2 получают при высокотемпературном взаимодействии (в электропечи) оксидов ЭО с углеродом:  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$  ( $2000^\circ\text{C}$ ).

$\text{CaC}_2$  — карбид ацетилена. Последняя реакция практически используется при получении ацетилена  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  для ацетиленовых горелок.

Щелочноземельные металлы способны вступать в реакции с многими органическими веществами, образуя **металлоорганические соединения**. Наиболее широко используемыми являются **магнийорганические соединения** типа  $\text{R}-\text{Mg}-\text{Hal}$  (где R — алкильный или арильный радикал, Hal — галоген), называемые **реактивами Гриньяра**. Для их получения к магниевой стружке добавляют раствор соответствующего галогеналкана в диэтиловом эфире или тетрагидрофуране (реакция активируется молекулярным иодом), при этом происходит следующая экзотермическая реакция:



Портландцемент (от названия полуострова Портленд в Великобритании) — гидравлический вяжущий материал, основной компонент бетонов и строительных растворов, твердеющий на воздухе и в воде и состоящий, главным образом, из силикатов и алюминатов кальция. Его получают путем спекания известняка и глины в соотношении 3 : 1 или песка, глины и известняка. Клинкером называют продукт спекания сырьевой смеси, обеспечивающей преобладание в нем силикатов кальция. Состав клинкера варьируется: 64—67%  $\text{CaO}$ ; 21—25%  $\text{SiO}_2$ ; 4—8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2—4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , небольшое количество оксидов магния, титана, фосфора, щелочных металлов, снижающих качество цемента. Иногда в составе клинкера присутствуют корректирующие добавки.

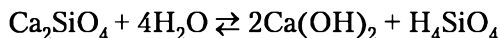
В нем содержатся четыре основных минерала: двух- (белит  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и трех- ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) кальциевые минералы, четырехкальциевый алюмоферрит (целит  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и трехкальциевый алюминат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также небольшое количество других минералов. Силикатный (кремнеземный) модуль составляет 1,7—3,5; глиноземистый модуль — 1,0—2,5.

Портландцемент как порошок имеет серо-зеленый цвет, его удельный вес 3,05—3,2 г/см<sup>3</sup>, насыпная масса в рыхлом состоянии — 900—1700 г/л. Марки портландцемента: 400, 500, 600. Начало схватывания не ранее 45 мин, конец — не позднее 6 ч от начала затворения. Тонкость помола должна быть такой, чтобы через сито 0,08 проходило не менее 85% массы пробы.

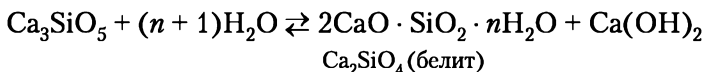
Клинкер изготавливают обжигом сырьевой смеси во вращающейся печи. Помол ведут в трубных мельницах. Сырьевую смесь готовят предварительно мокрым или сухим способом. По мокрому способу сырьевые материалы смешивают, измельчают, добавляя воду. Влажность смеси допускается в 30—45%. По сухому способу сырьевые компоненты в процессе измельчения смешивают и высушивают. Влажность сырьевой смеси — 1—1,5%. Различают портландцемент пластифицированный, гидрофобный (с повышенной подвижностью, удобной укладываемостью, морозостой-

костью), быстротвердеющий (с интенсивным нарастанием прочности, что достигается более тонким помолом цемента и регулированием его минералогического и химического состава) и сульфатостойкий (с замедленной скоростью твердения).

Белит с трудом гидролизруется водой при затворении до гидроксида кальция и ортокремниевой кислоты:



Трехкальциевый силикат (алит)  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  гидролизруется частично, продукт гидролиза (белит) гидратирован:



Реакции клинкерных материалов, таким образом, протекают в щелочной среде ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

При обработке водой алюминат кальция гидратируется и частично гидролизруется аналогично до гидроксида кальция и гидроксида алюминия, которые, в свою очередь, реагируют с силикатами кальция, образуя алюмосиликаты и ортосиликаты кальция в виде смешанных кристаллов, составляющих сетчатую полимерную структуру.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем определяются специфические особенности химических свойств бериллия в сравнении с остальными элементами группы 2 и в чем они проявляются?
2. Почему кальций, стронций, барий и радий имеют общее название «щелочно-земельные элементы», а бериллий и магний к ним не относятся?
3. Объясните, как изменяются кислотно-основные свойства в ряду оксидов элементов группы 2:  $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$  и гидроксидов:  $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Какие методы применяются для умягчения воды?
5. Что такое гипс и алебастр, цемент, портландцемент? Каков механизм их отвердевания? Какие природные минералы используют для получения гипса, алебастра и портландцемента? В чем состоят процессы отвердевания этих строительных материалов?

## Примеры решения задач

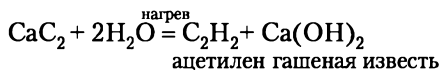
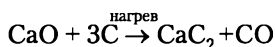
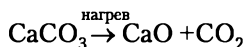
1. Какие соединения магния и кальция применяются в качестве вяжущих строительных материалов? Чем обусловлены их вяжущие свойства?

**Решение.** Гидравлические вяжущие материалы после смешивания с водой твердеют и наращивают прочность. Гидравлическая известь:  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$  (силикаты, алюминаты, ферраты, наличие  $\text{Ca}^{2+}$  придает прочность изделиям). Применяют для надземных, подземных и гидротехнических сооружений, подвергающихся воздействию воды, для изготовления ксилолита, фибролита, штукатурных растворов, искусственного мрамора.

2. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

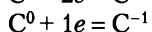
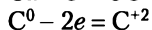
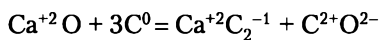
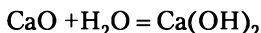
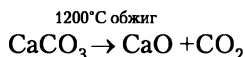


Решение.



3. Какие соединения называют негашеной и гашеной известью? Составьте уравнения реакций их получения. Какое соединение образуется при прокаливании негашеной извести с углем? Что является окислителем и восстановителем в последней реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

Решение.



1
2

Всего в левой части уравнения должно быть 3С.

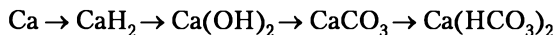
### Задачи для самостоятельного решения

1. Гидроксид какого из s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида с кислотой и со щелочью.

2. При пропускании диоксида углерода через известковую воду (раствор  $\text{Ca(OH)}_2$ ) образуется осадок, который при дальнейшем пропускании  $\text{CO}_2$  растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

3. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: 1) бериллия с водным раствором щелочи; 2) магния с концентрированной серной кислотой, учитывая, что окислитель приобретает низшую степень окисления.

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



5. Какую массу гашеной извести  $\text{Ca(OH)}_2$  следует прибавить к 100 л воды, чтобы устранить карбонатную жесткость, равную 5,45 ммоль-экв/л?

6. Какова роль воды в составе цементного раствора? Какие поверхностно-активные вещества ПАВ применяют в бетонных композициях?

7. Укажите состав портландцемента (алит, белит, трехкальциевый алюминат, целит и др.). Какие химические реакции лежат в основе процессов гидратации цементного клинкера?

8. Окислительно-восстановительные реакции протекают по схемам:



Составьте электронные уравнения и на их основании расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

9. Гидроксиды элементов группы 2 можно получать либо действием воды на металлы, либо обработкой их солей щелочами. Напишите уравнения реакций. Какой

из гидроксидов мало растворим в воде? Объясните, как изменяются свойства гидроксидов в ряду:  $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ . Напишите уравнения химических реакций.

10. Составьте формулы природных силикатсодержащих минералов, применяемых в производстве строительных материалов. Какие соединения кальция и магния являются вяжущими веществами в производстве цемента? Как изменяется щелочность среды при гидролизе силикатов и алюминатов кальция — важнейших клинкерных материалов цемента? Каково влияние температуры и состава воды на время «схватывания» цементных композиций?

11. Составьте формулы и уравнения реакций получения гидрида, нитрида и карбида кальция и их взаимодействия с водой. Какое вещество в этих реакциях является восстановителем и окисляется, какое — окислителем и восстанавливается?

12. В 1 л океанической воды в среднем содержится: 27,6 г хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ), 0,8 г хлорида калия ( $\text{KCl}$ ), 3,2 г хлорида магния ( $\text{MgCl}_2$ ) и 1,3 г сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ ). Какую массу хлороводорода можно получить, если остаток, образующийся после выпаривания 1 м<sup>3</sup> этой воды, обработать серной кислотой? Напишите соответствующее уравнение реакции.

13. При взаимодействии 0,2 г одного из галогенидов кальция с раствором нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) получилось 0,376 г соответствующего галогенида серебра. Исходя из этих данных, решите, какой галогенид кальция был взят для осуществления вышеприведенной реакции.

14. Составьте уравнения реакций получения гидрида кальция и его взаимодействия с водой. Какое вещество является в этих реакциях восстановителем и окисляется, какое — окислителем и восстанавливается?

15. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений:



16. Гидроксиды элементов группы 2 можно получать либо действием воды на металлы, либо обработкой их солей щелочами. Напишите уравнения реакций. Какой из гидроксидов мало растворим в воде? Объясните, как изменяются свойства гидроксидов в ряду:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Be}(\text{OH})_2$ . Напишите уравнения химических реакций.

17. Какое практическое применение имеет белильная известь (гидроксид кальция + хлор  $\rightarrow \dots$ )? Напишите уравнение реакции. Сколько граммов белильной извести  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  может быть получено, если через раствор, содержащий 3,4 г гашеной извести, пропустить 11,2 л хлора (нормальные условия)?

18. Чем отличаются гидравлические вяжущие вещества от воздушных вяжущих? Приведите примеры. Из какого сырья получают портландцементный клинкер? Каков его химический и минералогический состав? Опишите преимущества и недостатки воздушных и гидравлических вяжущих веществ. Как получают строительный гипс и каков механизм твердения гипсового вяжущего? С какой целью применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ) в бетонных композициях?

19. Напишите уравнение реакции образования фтороводорода при обработке минерала флюорита  $\text{CaF}_2 \cdot \text{NaF}$  серной кислотой. Напишите уравнение реакции, протекающей при нанесении фтороводородной (плавиковой) кислоты на стекло.

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие из перечисленных ниже элементов практически не реагируют с холодной водой: а) бериллий; б) магний; в) кальций; г) стронций; д) барий?

1) а, в; 2) в, г, д; 3) а, г; 4) а, д; 5) а, б.

2. Какой элемент группы 2 реагирует со щелочами?

1) бериллий; 2) магний; 3) кальций; 4) стронций; 5) барий.

3. Гидроксид какого элемента группы 2 является самым сильным основанием?

1) гидроксид бериллия; 2) гидроксид магния; 3) гидроксид кальция; 4) гидроксид стронция; 5) гидроксид бария.

4. Какие вещества образуются при сплавлении бериллия с гидроксидом натрия NaOH: а)  $H_2$ ; б)  $Be(OH)_2$ ; в)  $BeO$ ; г)  $Na_2BeO_2$ ; д)  $Na_2[Be(OH)_4]$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, г, д.

5. Какие соединения образуются в растворе при действии избытка гидроксида натрия NaOH на хлорид бериллия  $BeCl_2$ : а)  $Be(OH)_2$ ; б)  $H_2O$ ; в)  $Na_2[Be(OH)_4]$ ; г)  $Na_2BeO_2$ ; д)  $NaCl$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

6. Какие вещества образуются при нагревании сульфата бария  $BaSO_4$  с углем: а)  $CO$ ; б)  $BaO$ ; в)  $SO_3$ ; г)  $BaS$ ; д)  $CS_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$  и хлора  $Cl_2$ : а)  $HClO$ ; б)  $Ca(ClO)_2$ ; в)  $H_2O$ ; г)  $Ca(ClO_4)_2$ ; д)  $CaCl_2$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) а, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

8. Какие соединения образуются в результате реакции  $BeSO_4 + K_2CO_3 + H_2O = \dots$ ? а)  $K_2SO_4$ ; б)  $Be_2(OH)_2CO_3$ ; в)  $BeCO_3$ ; г)  $Be(OH)_2$ ; д)  $CO_2$ .

1) а, г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

9. Какие вещества образуются при действии воды на карбид магния  $Mg_2C_3$ : а)  $H_3C-C\equiv CH$ ; б)  $Mg(OH)_2$ ; в)  $C_2H_2$ ; г)  $H_3C-CH=CH_2$ ; д)  $H_2$ ?

1) а, г; 2) б, в; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.

10. Какие вещества образуются при действии воды на нитрид магния  $Mg_3N_2$ : а)  $NH_3$ ; б)  $N_2$ ; в)  $Mg(OH)_2$ ; г)  $NO_2$ ; д)  $MgH_2$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, д; 4) б, г; 5) а, в.

Дополнительно задачи см. в работе [3].

## Глава 13

### ГРУППА 3, D-МЕТАЛЛЫ: РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В группе 3 Периодической системы находятся 32 химических элемента; она включает  $d$ - и  $f$ -элементы, являющиеся металлами. По электронной конфигурации скандий Sc ( $Z = 21$ ,  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ ), иттрий Y ( $Z = 39$ ,  $[\text{Kr}]4d^1 5s^2$ ) и лантан La ( $Z = 57$ ,  $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ ) относятся к  $d$ -элементам и переходным металлам, а 14 лантанидов — к  $f$ -элементам, у которых последовательно заполняется  $4f$ -орбиталь. Лантаниды подразделяются на две подгруппы по семь элементов: легкие лантаниды от церия Ce до европия Eu и тяжелые лантаниды от гадолиния Gd до лютеция Lu. По распространению на Земле элементы группы 3 находятся на 40–80-м местах. Кларки этих элементов составляют в основном  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  %. Месторождения химических элементов группы 3 еще недостаточно разведаны. Причем 17 элементов, включая скандий, иттрий, лантан и 14 лантанидов, относятся к редкоземельным.

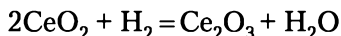
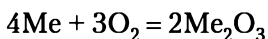
По свойствам химические элементы группы скандия (Sc, Y, La) и лантаниды близки. У Sc, Y и La в образовании химической связи участвуют  $s$ - и  $d$ -электроны. У других редкоземельных элементов могут участвовать  $f$ -электроны — это уже  $f$ -металлы. При заполнении вакантного  $f$ -подуровня до половины непарными электронами радиусы атомов возрастают. Начиная с гадолиния ( $Z = 64$ ), происходит заполнение вакантного подуровня  $5d$  при наполовину законченном  $4f$ -подуровне. Радиус атомов резко сокращается («лантанидное сжатие»). У иттербия Yb ( $Z = 70$ )  $4f$ -подуровень уже заполняется полностью и радиус атома практически тот же, что и в начале ряда редкоземельных элементов. У следующего химического элемента лютеция ( $Z = 71$ ) заполняется  $d$ -подуровень, а радиус атома при этом сокращается. Лютеций по электронной конфигурации является  $d$ -элементом.

Далее, к группе 3 относят актиний и радиоактивные актиниды (без удлинения Периодической таблицы). Эти элементы образуют радиоактивные ряды. *В процессе радиоактивного распада, при отщеплении от ядра  $\alpha$ -частицы продуктом становится химический элемент, расположенный на два места влево, а при отщеплении  $\beta$ -частицы — элемент, расположенный правее на одно место (закон смещения Содди — Фаянса).*

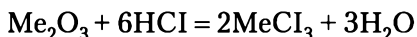
В химических соединениях редкоземельные элементы проявляют в основном степени окисления +3, а также +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) и +2 (Sm, Eu, Tm и Yb).

**Химические свойства лантанидов** подобны химическим свойствам лантана.

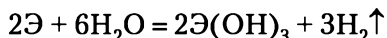
Степень окисления +3 проявляется у всех лантанидов, однако у некоторых встречаются и другие степени окисления, правда не всегда устойчивые. На воздухе поверхность лантанидов быстро тускнеет из-за образования защитной оксидной пленки  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , постепенно переходящей по составу в гидроксид. Церий, в отличие от других лантанидов, при горении образует сразу диоксид  $\text{CeO}_2$ , а оксид церия(III)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  получают восстановлением  $\text{CeO}_2$  в токе водорода при  $1200^\circ\text{C}$ :



Оксиды  $\text{Me}_2\text{O}_3$  характеризуются большими теплотами образования, тугоплавки, имеют основной характер, хорошо растворяются в кислотах:

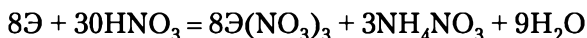


Редкоземельные элементы — пластичные, электропроводные металлы серебристо-белого цвета, некоторые с желтоватым оттенком (Pr, Nd), легко поддающиеся механической обработке и отличающиеся высокой химической активностью. При нагревании они реагируют с водородом (образуют гидриды  $\text{ЭH}_2$ ,  $\text{ЭH}_3$ ), с углеродом (карбиды  $\text{Э}_2\text{C}_3$ ,  $\text{ЭС}_2$ ), с серой (сульфиды  $\text{ЭС}$ ,  $\text{Э}_2\text{S}_3$ ), с кремнием (силициды  $\text{ЭСi}_2$ ), с азотом (нитриды  $\text{ЭN}$ ), с фосфором (фосфиды  $\text{ЭP}$ ,  $\text{ЭP}_2$ ), с галогенами ( $\text{ЭHal}_2$ ,  $\text{ЭHal}_3$ ,  $\text{ЭHal}_4$ ) и другими неметаллами. В состоянии металлов редкоземельные элементы быстро окисляются на воздухе с образованием соответствующих оксидов ( $\text{Э}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ЭO}$ ,  $\text{ЭO}_2$ ). С водой редкоземельные элементы реагируют только при нагревании:

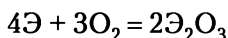
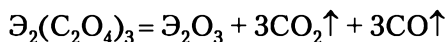
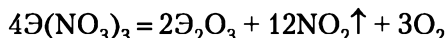
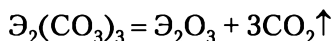
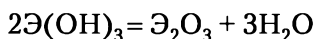


с образованием сильных оснований. Отметим, что скандий с водой не реагирует.

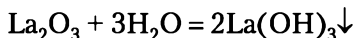
Все элементы разбавленную  $\text{HNO}_3$  восстанавливают максимально:



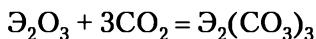
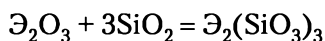
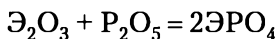
Все редкоземельные элементы образуют **оксиды** общей формулы  $\text{Э}_2\text{O}_3$  (степень окисления +3). Оксиды, исключая оксиды Ce, Pr, Tb, получают прокаливанием на воздухе их гидроксидов или солей кислородсодержащих кислот (кроме  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) либо окислением металлов.



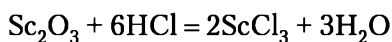
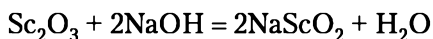
Все оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$  плохо растворяются в воде и в щелочных растворах. Однако процесс гидратации оксида лантана экзотермичен, вплоть до вскипания воды.



При взаимодействии  $\text{Э}_2\text{O}_3$  с кислотными оксидами неметаллов ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и т.д.) получают неокрашенные соли металлов группы 3: **фосфаты, силикаты, карбонаты**:



Оксид скандия проявляет амфотерные свойства:

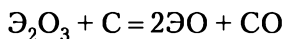
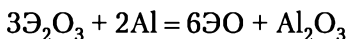


Оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$  также реагируют с неметаллами: с серой с образованием **сульфидов  $\text{Э}_2\text{S}_3$** , с азотом — **нитридов ЭN**, с фосфором — **фосфидов ЭP**, с углеродом — **карбидов**.

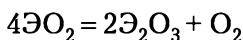
В твердофазной реакции:  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaLaO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$  образуется солеобразное соединение — лантанат натрия, который считают смешанным оксидом, в котором ионы  $\text{O}^{2-}$  в равной степени принадлежат катионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{La}^{3+}$ .

**Монооксиды ЭО** (степень окисления +2) в кристаллическом состоянии образуют Sm, Eu, Yb, Tm и Nd. При нагревании на воздухе они превращаются в оксиды общей формулы  $\text{Э}_2\text{O}_3$ :  $4\text{ЭO} + \text{O}_2 = 2\text{Э}_2\text{O}_3$ .

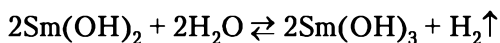
Монооксиды ЭО получают восстановлением  $\text{Э}_2\text{O}_3$  металлами или углеродом в вакууме:



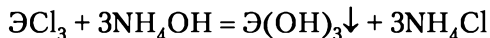
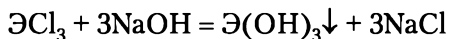
**Диоксиды  $\text{ЭO}_2$**  (степень окисления +4) образуют Ce, Pr, Tb и Dy. При нагревании диоксиды  $\text{ЭO}_2$  разлагаются с частичным отщеплением  $\text{O}_2$ :



**Гидроксиды европия, самария, иттербия, тулия и неодима  $\text{Э}(\text{OH})_2$**  со степенью окисления +2 проявляют основные свойства. Гидроксид европия(II), в отличие от прочих гидроксидов редкоземельных элементов, растворим в воде. Соединения лантанидов в степени окисления +2 являются сильными восстановителями. Так, гидроксид самария(II) восстанавливает даже воду:



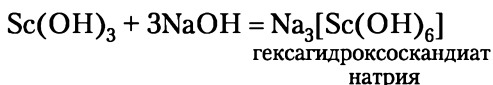
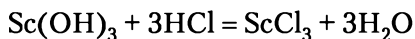
Гидроксиды получают из водорастворимых растворов солей, осаждая их водными растворами щелочей или аммиака, например:



В ряду гидроксидов  $\text{Sc(OH)}_3 - \text{La(OH)}_3$  усиливаются основные свойства и возрастает растворимость оснований в воде. Чем меньше радиус положительно заряженного иона, тем прочнее связываются с ним отрицательно заряженные ионы гидроксида. Поэтому в ряду гидроксидов  $\text{La(OH)}_3 - \text{Lu(OH)}_3$  связь  $\text{Э}^{3+} - \text{OH}^-$  с увеличением атомного номера лантанида в соответствии с уменьшением ионного радиуса усиливается и понижается основной характер гидроксидов. В том же направлении понижается и их растворимость.

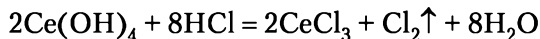
Благодаря уменьшению ионных радиусов в ряду  $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$  склонность солей к гидролизу увеличивается. Поэтому растворы солей одинаковой концентрации при переходе от лантана к лютецию будут все более кислыми.

При нагревании  $\text{La(OH)}_3$  со щелочами получают лантанат натрия  $\text{NaLaO}_2$ , что формально относят к амфотерности этого гидроксида. Амфотерность  $\text{Sc(OH)}_3$  проявляет в реакциях с кислотами и с водными растворами щелочей:



В реакции пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{Ce(OH)}_3$  образуется гидрат пероксида церия  $\text{Ce(OH)}_3\text{OON}$  красно-оранжевого цвета. Эта очень чувствительная реакция применяется для открытия церия.

Гидроксиды  $\text{Э(OH)}_4$  со степенью окисления + 4 являются сильными окислителями, но слабыми основаниями. Они, например, способны окислять концентрированную хлороводородную кислоту до хлора:



Основными, имеющими практическое значение, солями редкоземельных элементов являются: галогениды, нитраты, сульфаты, фосфаты, карбонаты, оксалаты, ацетаты, смешанные соли и др. Хлориды, сульфаты и нитраты растворимы в воде и кристаллизуются большей частью в виде кристаллогидратов различного состава. Фториды, оксалаты, фосфаты, карбонаты и ферроцианиды малорастворимы в воде и в разбавленных минеральных кислотах. Карбиды редкоземельных элементов  $\text{ЭC}_2$  разлагаются водой аналогично карбиду кальция  $\text{CaC}_2$  до ацетилена и водорода.

#### Актиний и актиниды

Актиний и следующие за ним 14 химических элементов от тория ( $_{90}\text{Th}$ ) до лоуренсия ( $_{103}\text{Lr}$ ), называемые актинидами, обладают радиоактивными изотопами. Только актиний ( $_{89}\text{Ac}$ ), торий ( $_{90}\text{Th}$ ), протактиний ( $_{91}\text{Pa}$ ) и уран ( $_{92}\text{U}$ ) встречаются в природе. Остальные трансурановые элементы ряда



актинилов ( $Z = 93 - 103$ ) получены искусственно. Эта группа элементов в таблице Менделеева помещена в группу 3 в одну клетку под лантаном или в ряд под лантанидами, поскольку по электронной конфигурации актиний и лоуренсий аналогичны лантану ( $4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ). У актиния  $5f^0$ -подуровень и у лоуренсия  $5f^{14}$ -подоболочка предшествуют валентным электронам. Первые элементы этого ряда актиний и торий не содержат  $5f$ -электронов, поэтому, строго говоря, их нельзя отнести к  $f$ -элементам. Начиная с атомов протактиния появляется первый  $f$ -электрон, число которых возрастает до семи у америция и кюрия, что вызывает рост степеней окисления до +6, +7.  $f$ -Электроны актинидов образуют в соединениях химические связи, что отличает актиниды от лантанидов, в которых  $4f$ -электроны не принимают участия в образовании химических связей, поскольку они защищены или экранированы  $5s^2 5p^6$ -электронами.

$5f$ -Электроны ряда актинидов в химических реакциях аналогичны  $d$ -электронам переходных  $d$ -элементов. Поэтому химические свойства Pa — Cm схожи со свойствами предшествующих в шестом периоде  $5d$ -элементов (Ta и т.д.). Торий, не имеющий  $5f$ -электронов, по химическим свойствам более похож на цирконий и гафний, поскольку имеет степень окисления +4, характерную для элементов группы 4 Периодической системы. Степень окисления +3 начинает быть устойчивой с америция и далее до лоуренсия, что аналогично лантанидам. Ионные радиусы при увеличении порядкового номера актинидов с увеличением степени окисления катионов последовательно уменьшаются. Поэтому можно говорить об актинидном сжатии при окислении  $\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+}$  и далее.

**Физические свойства.** Все актиниды являются тугоплавкими металлами белого цвета. Атомные радиусы актинидов уменьшаются от актиния к плутонию и затем возрастают к фермию. Наименьший радиус у атомов лоуренсия. Поэтому отсутствуют закономерности в изменении температуры плавления и кипения актинидов, что может быть объяснено наличием взаимодействия электронов  $7s$ -,  $6d$ -подуровней и зависимостью от числа и энергетического состояния  $5f$ - и  $6d$ -электронов этих металлов, а также наличием полиморфизма кристаллических структур, например, у плутония, имеющего самую низкую температуру плавления ( $640^\circ\text{C}$ ) и шесть полиморфных модификаций в зависимости от температуры.

*Все актиниды радиоактивны.* Радиоактивность была открыта случайно в 1896 г. А. Беккерелем, положившим на фотопластинки, завернутые в непроницаемую для света бумагу, минерал, содержащий уран. На следующий день при проверке фотопластинок он обнаружил, что они почернели (были «засвечены») лишь из-за того, что находились рядом с этим минералом. Так была открыта радиоактивность. Вскоре было установлено, что радиоактивное излучение состоит из излучений трех типов, которые можно различить по поведению в магнитном и электрическом полях (рис. 13.1). Положительно заряженные лучи (ядра атома гелия  ${}^4_2\text{He}$ ) получили название альфа-лучей (проникают в воздухе не больше, чем на 3 см); отрицательно или положительно заряженные частицы (электроны и позитроны) — название бета-лучей ( $\beta^-$  и  $\beta^+$ -лучи). Нечувствительные к воздействию электрического и магнитного полей и более «жесткие», т.е. коротковолновые лучи, были названы гамма-лучами.

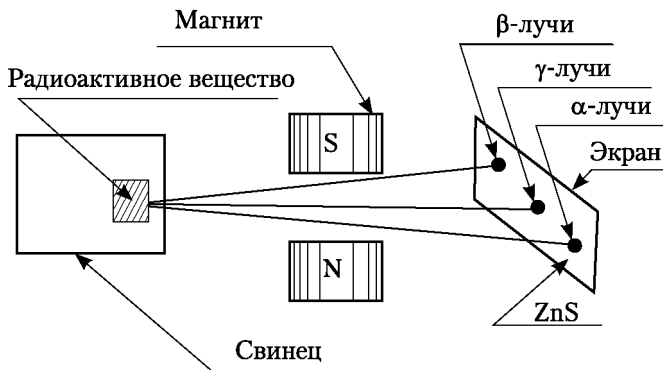


Рис. 13.1. Обнаруживание α-, β- и γ-излучений радиоактивных веществ на флуоресцирующем экране с сульфидом цинка

Мария Склодовская-Кюри предложила называть явление самопроизвольного распада неустойчивых ядер атомов с испусканием альфа-, бета- и гамма-лучей **радиоактивностью**. В 1898 г. она обнаружила два ранее неизвестных химических элемента, один из которых был назван полонием (электронная конфигурация  $...5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$ ) в честь родной ей Польши, в то время полностью разделенной между странами Европы, а другой — радием (от лат. *radium* — луч; электронная конфигурация радия  $...s^26p^67s^2$ ). Оба элемента обладали более сильной радиоактивностью, чем уран. Две Нобелевские премии, по химии и по физике, были получены в период 1903—1911 гг. Пьером и Марией Кюри вместе с Анри Беккерелем. М. Кюри была первой женщиной, получающей Нобелевскую премию. Началось изучение радиоактивных реакций. Наиболее важные процессы радиационной химической технологии: полимеризация, сшивание полимеров, вулканизация, модифицирование полупроводников и других неорганических материалов, очистка и обеззараживание сточных вод, твердых и газообразных отходов. В результате радиационно-химической реакции из кислорода  $O_2$  образуется озон  $O_3$ , из предельных углеводородов (алканов), а также из торфа или угля получают водород и оксид углерода(II)  $CO$  — синтез-газ, применяющийся в химической технологии органических веществ, например:

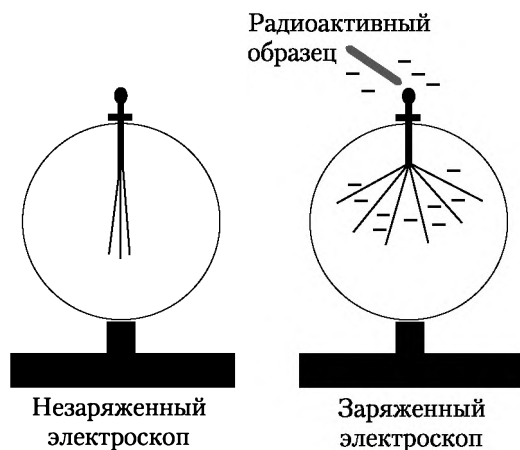
$CO + 2H_2 = CH_3OH$  метанол (метилловый спирт) и другие спирты,

$2CO + 2H_2 = CH_3CHO-OH$  уксусная кислота и другие соединения,

$nCO + mH_2 = C_nH_{2n+2} + H_2O$ ;  $C_nH_{2n+2}$  — синтин или синтетический бензин при  $n = 5-8$ .

Радиационно-химическая установка состоит из рабочей камеры с радиационной защитой (свинцовая, стальная) и оборудования для подготовки сырья, подачи его в камеру и отбора продуктов. Используют «долгоживущие» изотопные источники излучения ( $^{60}Co$ ) и ускорители электронов. Радиационная защита установки позволяет размещать ее в любом производственном помещении.

**Обнаружение радиоактивности.** Для определения наличия и мощности радиоактивного излучения применяют простое устройство — электроскоп (рис. 13.2).



*Рис. 13.2. Схема электроскопа для обнаружения радиоактивности*

Обнаружение радиоактивности основано на способности  $\beta$ -частиц (электронов) вызывать ионизацию среды, через которую они проходят, создавая ионную проводимость. Если непосредственно вблизи заряженного электроскопа поместить радиоактивное вещество, то внутри шара электроскопа создается ионная проводимость, листки заряженного электроскопа поднимаются в стороны и вверх, заряд накапливается. Величина подъема при отклонении листков градуирована.

По числу делений оценивают величину принятого заряда и содержание радиоактивного вещества в образцах. Со временем наведенный заряд теряется, и листки опадают. Аналогичная конструкция используется и в портативных приборах.

Реакция галогенида серебра, имеющегося на фотопластинках, при их радиоактивном облучении является простой и качественной.

**Измерение радиоактивности.** Счетчик Гейгера — Мюллера (схема показана на рис. 13.3) обнаруживает появление ионизированных под действием радиации газовых молекул. В стеклянную трубку счетчика, наполненную газом, впаяны два металлических электрода, на которые подается высокое напряжение. При попадании через стекло внутрь трубки радиоактивных частиц происходит ионизация газа и возникает «проскок» заряда между электродами со щелчком (до 14 в минуту условно считают безопасной нормой для человека). Генетические мутации не поддаются измерениям. В настоящее время имеются другие и более сложные устройства для измерения радиоактивности.

Высказывалось мнение, что с естественной радиоактивностью земной коры и содержащихся в ней минералов может быть связан нагрев Земли, но расчеты показывают, что с учетом радиоактивных элементов в гнейсах, гранитах, базальтах и т.д. наша планета выделяет тепла меньше 4 Дж в год.

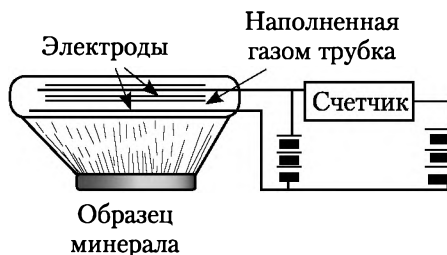
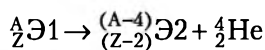


Рис. 13.3. Схема устройства счетчика Гейгера — Мюллера

Существуют три основных радиоактивных «семейства» элементов. Одно из них начинается радионуклидом  $^{238}\text{U}$  и заканчивается нуклидом свинца  $^{207}\text{Pb}$ . Другое начинается с радионуклида  $^{235}\text{U}$  и заканчивается нуклидом свинца  $^{207}\text{Pb}$ . Третье начинается с тория-232 ( $^{232}\text{Th}$ ) и заканчивается  $^{208}\text{Pb}$ .

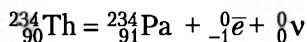
Энергия ядерных превращений в миллионы раз больше, чем в химических реакциях. При сближении положительно заряженного протона с атомным ядром, заряженным положительно, на расстояние, сравнимое с размером ядра атома (порядка  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  м), закон Кулона не работает; здесь играет главную роль так называемое сильное взаимодействие. Расчеты показывают, что частицы ядра притягиваются друг к другу с силой около 240 т, и плотность ядер при этом достигает 130 млн т/см<sup>3</sup>. В ядерных реакциях испускаются еще около 300 субатомных частиц.

В ионизирующем излучении можно выделить следующие основные виды. Излучение положительно заряженных ядер атомов гелия  $^4_2\text{He}$ , получивших название  **$\alpha$ -частиц**. Они обладают низкой проникающей способностью: поглощаются слоем воздуха толщиной в несколько сантиметров, листом бумаги и т.д., но проявляют очень высокую ионизирующую способность (очень опасно их проникновение внутрь организмов). При этом заряд исходного ядра  $Z$  уменьшается на 2 ед., а массовое число  $A$  — на 4 ед., т.е. образуется нуклид элемента, смещенного в Периодической таблице на две клетки влево от исходного радиоактивного элемента и с массовым числом, меньшим на 4 ед. в соответствии с правилом  $\alpha$ -радиоактивного смещения Содди — Фаянса:



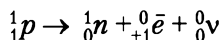
Например:  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{234}_{90}\text{Th} + ^4_2\text{He}$ ;  $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$

При  **$\beta^-$ -распаде** массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра атома увеличивается на единицу. Атом образовавшегося химического элемента смещается в таблице Периодической системы на одну клетку вправо от исходного элемента (правило Содди — Фаянса), а его массовое число не изменяется. Например, торий превращается в протактиний:



**$\beta^+$ -Излучение** (открыто в 1934 г.) характеризуется испусканием заряженных частиц — позитронов, являющихся аналогами электронов, но име-

ющих положительный заряд. Они образуются в результате превращения протона в нейтрон:

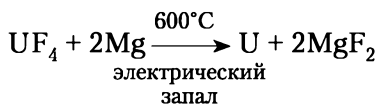
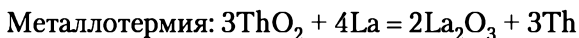


Нейтрино  ${}^0_0\nu$  образуется при  $\beta^+$ -распаде одновременно с позитроном  ${}^0_{+1}\bar{e}$ . Нейтрино обладает огромной проникающей способностью (длина свободного пробега в свинце для нейтрино с энергией 1 МэВ составляет около  $10^{18}$  м в секунду).

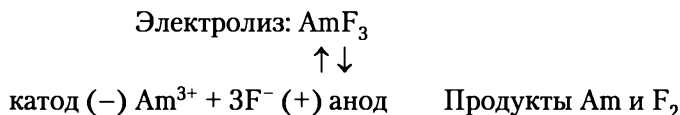
**$\gamma$ -Излучение** — электромагнитное коротковолновое излучение с высокой проникающей способностью и с частотой, которая больше, чем у рентгеновских лучей. Оно не отклоняется в электрических и магнитных полях, а независимо возникает при  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучениях. При  $\gamma$ -излучении атомы находятся в сильно возбужденном состоянии, что подтверждает очень высокая энергия электромагнитных волн. Заряд и массовое число ядра при  $\gamma$ -излучении остаются неизменными. Превращения химического элемента в другой не наблюдается, но ядра атомов переходят в менее возбужденное состояние.

Период полураспада радиоактивного элемента является одной из его главных характеристик. Если активность радиоактивного препарата в начале опыта соответствует  $I$ , а по прошествии времени  $T$  она становится  $I_1$ , то  $\lg I/I_1 = \lambda T$ , где  $\lambda$  — радиоактивная постоянная величина, по значению соответствующая константе скорости мономолекулярной реакции или это постоянная доля этого радиоактивного вещества, превращающегося в единицу времени. Считая  $I/I_1 = 2$ , получаем  $\lg 2 = \lambda T$ , где  $T = 1/\lg 2$  и величина  $T$  (обозначаемая также  $T_{1/2}$ ) определяет полупериод существования данного радиоактивного вещества, т.е. время, в течение которого препарат наполовину подвергся разрушению. Периоды полураспада актинидов  $T_{1/2}$  различны, например для изотопа тория  ${}^{232}\text{Th}$  он составляет  $1,139 \cdot 10^{10}$  лет, для изотопа америция  ${}^{243}\text{Am}$  7370 лет.

**Получение актинидов.** В металлическом состоянии актиниды получают в основном восстановлением их оксидов или фторидов металлами (Ca, La, Li, Mg и др.) при нагревании (металлотермически) либо при электролизе расплавов галогенов. Например, получение тория и урана:

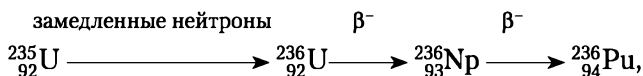


Реакционная смесь нагревается до высокой температуры и целиком плавится. Тяжелый жидкий уран (температура плавления  $1132^\circ\text{C}$ ) стекает на дно аппарата, например, при электролитическом получении расплава соли америция:

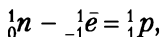


**Ядерное горючее на основе актинидов.** Процесс деления ядер атомных ядер относится к физическим явлениям. Деление атомных ядер урана нейтронами было открыто в 1938 г. К. А. Петржаком и Г. Н. Флеровым под руководством И. В. Курчатова. Они открыли спонтанное (самопроизвольное) деление ядер урана на два осколка со сравнительно близкими массами, разлетающимися с кинетической энергией около 160 МэВ. В атомных реакторах образуются быстрые нейтроны, замедляемые введением в реактор графитовых стержней высокой степени чистоты, которые вызывают радиоактивный распад атомных ядер изотопов:  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  на два «осколка», примерно равные по массе. Это приводит к высвобождению энергии за счет суммарного дефекта массы образующихся элементов. Экзотермический эффект этой реакции на несколько порядков выше эффекта химических реакций. Так, в расчете на 1 г ядерного горючего выделяется энергия  $7,4 \cdot 10^7$  кДж, что соответствует примерно 180 МэВ и примерно в  $10^5$  раз больше энергии любой химической реакции. Главным элементом ядерной энергетики и сырьем для получения плутония — другого главного энергетического элемента — является уран.

При работе ядерного реактора на изотопе урана  $^{235}\text{U}$  в нем происходит накопление непутия и плутония по схеме



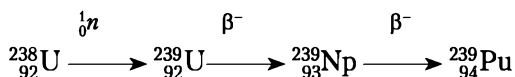
что сопровождается  $\beta^-$ -распадом и это практически не меняет массу осколков, поскольку при этом распаде нейтрон превращается в протон:



а заряд ядра возрастает на единицу. Материалы, применяемые для создания ядерных реакторов, должны быть высокой степени чистоты, т.е. не содержать примесей, способных погасить цепную реакцию, поглощающих нейтроны и замедляющих реакцию деления.

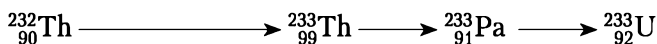
Реакторы изготавливают из бериллия и циркония (стенки и тепло-выделяющие элементы, ТВЭЛы). Стержни из урана, или  $\text{UO}_2$ , или  $\text{UC}_2$  высокой степени чистоты размещают между высокочистыми графитовыми кирпичами и покрывают их защитной оболочкой из циркона, алюминия или нержавеющей стали. Не допускается присутствие в цирконии гафния, который сильно поглощает нейтроны. Для понижения концентрации нейтронов и для предотвращения ядерных взрывов в реакторах имеются «стержни регулирования», выполненные из кадмия или редкоземельных элементов (самарий, гадолиний) для быстрого захвата нейтронов.

Уран-238, на долю которого в смеси природных изотопов приходится 99,28%, не способен поддерживать цепную ядерную реакцию. Его превращают в плутоний-239:



Для реакции превращения в атомных реакторах балластного урана в энергетический плутоний-239 не требуются тепловые затраты (в этом процессе энергия производится), процесс протекает в реакторах, работающих на тепловых нейтронах, скорость которых порядка 200 м/с, а энергия — доли электрон-вольта. Либо природную смесь изотопов урана стремятся обогатить ураном-235, способным делиться тепловыми нейтронами. Разработано разделение урана-235 и урана-238 методом газовой диффузии: через пористую перегородку пропускают смесь фторидов урана, через которую гексафторид более легкого элемента  $^{235}\text{UF}_6$  проходит быстрее, что осуществляется на установках, состоящих из нескольких тысяч диффузионных ступеней (площадь пористых перегородок в несколько десятков гектаров).

В качестве сырья для атомных реакторов доступен изотоп уран-233. Его получают, облучая торий нейтронным потоком:

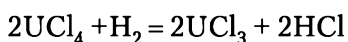
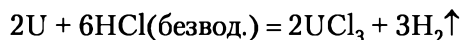


В реакторах с ураном-233 происходит расширенное воспроизводство ядерного горючего. К числу стратегических материалов отнесен не только уран, но и торий.

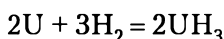
### Химические свойства актиния и актинидов

Степень окисления +3 наиболее характерна для актиния и тяжелых актинидов  $\text{Th}^{3+}$ ,  $\text{Pa}^{3+}$ ,  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ , которые являются сильными восстановителями. Свойства актиния подобны свойствам лантана. Торий и протактиний можно рассматривать как члены соответственно групп титана (Ti, Zr, Hf) и ванадия (V, Nb, Ta). С лантанидами имеют сходство в химическом отношении только самые тяжелые актиниды.

Производные трехзарядных актинидов получают из металлов или из их соединений в других степенях окисления:

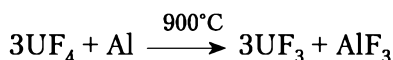


Уран легко разлагает воду; свободный водород вступает в реакцию, образуя гидрид урана  $\text{UH}_3$ :

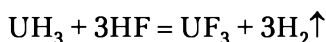


При 350°C протекает распад гидрида:  $2\text{UH}_3 = 2\text{U} + 3\text{H}_2\uparrow$  с образованием пирофорного урана.

Известны все тригалогениды урана  $\text{UHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), которые нелетучи и имеют полимерное строение. Безводный трифторид урана получают из тетрафторида:



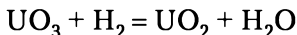
либо из гидрида урана:



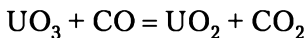


Степень окисления +4 характерна для актинидов от Th до Cm, которые проявляют в соединениях восстановительные свойства до +6.

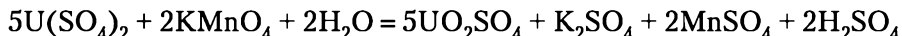
Диоксид  $\text{UO}_2$  в виде минерала ураниита встречается в природе и имеет температуру плавления  $2850^\circ\text{C}$ , температуру кипения  $3450^\circ\text{C}$ . При нагревании часть атомов, по-видимому, смещается в полости структуры кристаллов минерала и состав его соответствует  $\text{UO}_{2,25}$ . Чистый диоксид U(IV) получают восстановлением триоксида урана водородом при  $500^\circ\text{C}$ :



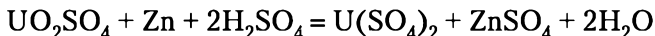
либо монооксидом углерода:



Уран(IV), проявляя восстановительные свойства, окисляется водными раствором перманганата калия до урана(IV) в соли уранила:

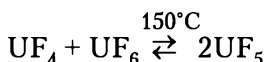


Восстановление уранила цинком в кислой среде либо действием  $\text{SO}_2$  или гидразином снова приводит к  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ :



В кислой среде (pH 2,5–3,5) гидроксид урана  $\text{U}(\text{OH})_4$  проявляет основные свойства, образуя соли урана(IV), которые гидролизуются.

Степень окисления +5 наиболее типична для протактиния и нептуния, иногда проявляется у урана, плутония и америция. Актиниды в степени окисления +5 имеют сходство по химическим свойствам с элементами подгруппы ванадия. Известны оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_5$ , проявляющие основные свойства. Гидроксиды общего состава  $\text{HЭO}_3$  ( $\text{ЭO}_2(\text{OH})$ ) обладают слабоосновными свойствами и нерастворимы в воде. Из соединений урана достаточно изучен  $\text{UF}_5$  (пентафторид урана), который получают по реакции:



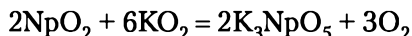
Эта реакция обратима при снижении температуры.

Степень окисления +6 характерна для соединений U, Np, Pu, Am, Cm. Наиболее устойчив в степени окисления +6 уран. Остальные представители этого ряда устойчивы в степени окисления +6 только в присутствии сильных окислителей в щелочной среде

Важнейший минерал урана  $\text{U}_3\text{O}_8$  содержат наряду с U(IV) также U(VI). Уран относится к актинидам и к элементам группы 6, поэтому его химия сходна во многом со свойствами Mo и W, что и проявляется в наиболее характерной степени окисления +6 в сложных соединениях. Большой атомный радиус и особенности электронного строения приводят к сильной поляризации его атомов. Неоднородность 6d-подуровня урана позволяет относить его и к переходным элементам — аналогам Cr, Mo, W. В образовании химических связей участвуют 5f- и 6d-электроны урана в связи с близостью их энергетических характеристик.

Более высокая степень окисления +7 проявляется в соединениях Np(VII) и Pu(VII), в основном в виде солей, например  $\text{K}_3\text{NpO}_5$ , обладаю-

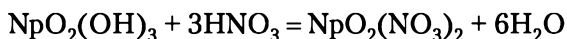
щих свойствами сильных окислителей. Соли получают растворах и в твердофазных системах:



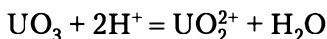
нептунат калия

Плутоний(VII) и нептуний(VII) впервые были получены в России (Институт физической химии АН СССР) окислением шестизарядных элементов озоном в щелочной среде. Были получены нептунил  $\text{NpO}_2^{2+}$  и плутонил  $\text{PuO}_2^{2+}$ .

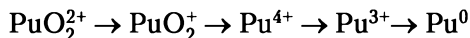
Известен гидроксид нептуния  $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$  черно-бурого цвета, обладающий амфотерными свойствами:



Практически важными являются оксид урана(VI) и соли урана(VI). Растворяя  $\text{UO}_3$  в кислотах, получают уран(VI) в виде аниона  $\text{UO}_2^{2-}$ :



Используется гексагидрат нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (азотно-кислая соль  $\text{U}^{6+}$ ). Эта и аналогичные соли других актинидов неустойчивы и легко восстанавливаются электролитически вплоть до металлов. Схематично:



В кислой среде могут существовать все ионы одновременно, что связано с близкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов каждой стадии.

Фтор как наиболее электроотрицательный элемент образует стабильные фториды с актинидами в высших степенях окисления. Гексафторид урана  $\text{UF}_6$  получают, эвакуируя предварительно влагу, действием осушенного фтора на уран, поскольку  $\text{UF}_6$  бурно реагирует с водой. При температуре  $56,4^\circ\text{C}$   $\text{UF}_6$  возгоняется и легко удерживается в газовой фазе. Методом газовой диффузии изотопов фторида урана(VI) получают отдельно изотопы  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

### Нахождение актинидов в природе и изотопный состав

**Актиний** ( $Z = 89$ ) (от греч. *aktis*, род. падеж *aktinos* — луч, свечение, сияние; лат. *actinium*) — радиоактивный серебристо-белый металл, слабо светящийся в темноте голубым цветом. Открыт в 1899 г. французским химиком А. Дебьерном при изучении отходов переработки урановой руды. Стабильных изотопов не имеет. Известны 23 изотопа с массовыми числами 221–231 а. е. м.; наиболее «долгоживущие»:  $^{227}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 21,8$  года, испускает  $\alpha$ - (1,2%) и  $\beta$ -частицы (98,8%)) и  $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 6,13$  ч, испускает  $\beta$ -частицы), встречающиеся в природе в рудах урана и тория как члены

радиоактивных рядов  $^{235}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ . Содержание Ас в земной коре составляет  $6 \cdot 10^{-10}\%$ .

**Торий** ( $Z = 90$ ) — природный слабо радиоактивный металл, открытый в 1828 г. шведским химиком Й. Берцелиусом при исследовании редкого минерала торита — силиката тория ( $\text{ThSiO}_4$ ) из Норвегии, содержащего до 77% оксида тория  $\text{ThO}_2$ . Новый элемент Берцелиус назвал в честь Тора, бога войны скандинавских народов. Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 г. другим известным шведским химиком — первооткрывателем скандия Л. Ф. Нильсоном.

Природный торий стабильных изотопов не имеет. Известны 24 изотопа с массовыми числами 213–236 а. е. м. Наиболее долгоживущие изотопы:  $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$  лет, испускает  $\alpha$ -частицы) и  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$  лет, что почти в 3 раза превышает возраст Земли, испускает  $\alpha$ -частицы). Последний является родоначальником радиоактивного ряда  $^{232}\text{Th}$ . В природе распространен радионуклид  $^{232}\text{Th}$ ; его содержание в земной коре составляет  $8 \cdot 10^{-4}\%$ , в морях и океанах —  $10^{-9}$  г/л. Известны около 120 минералов тория, из которых основные: торит  $\text{ThSiO}_4$ , торианит  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ ; главный промышленный источник — монацит  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$  (содержит до 12%  $\text{ThO}_2$ ). Торий содержится также в ильменитовых, рутиловых, касситеритовых рудах и рудах редкоземельных элементов. Промышленные запасы тория оцениваются в 1 млн т. Основные месторождения расположены в Индии, Канаде, США, Норвегии, Бразилии. Большинство из «короткоживущих» изотопов тория намного более радиоактивны, чем  $^{232}\text{Th}$ , хотя в массовом отношении их содержание ничтожно мало.

**Протактиний** ( $Z = 91$ ) (от греч. *protos* — первый и *актиний*; лат. *protactinium*). Протактиний почти одновременно обнаружили в 1918 г. О. Ган и Л. Майтнер в Германии, Ф. Содди и Дж. Крэнстон — в Англии. Новый элемент был открыт при химической переработке минералов урана, точно так же, как полоний, радий, актиний. Протактиний нашли в одной из фракций урановой смолки, содержавшей тантал Та. Так как протактиний служит родоначальником актиния (при  $\alpha$ -распаде из  $^{231}\text{Pa}$  образуется  $^{227}\text{Ac}$ ), ему было присвоено современное название.

В 1 т урана содержится около 0,3 г протактиния-231. О нахождении и миграции протактиния в биосфере известно очень мало. В морской воде концентрация  $^{234}\text{Pa}$  составляет около  $1 \cdot 10^{-19}$  г/л, в грунтах его значительно больше. Протактиний  $^{233}\text{Pa}$  интенсивно аккумулируется растениями и организмами животных. Его коэффициент накопления (т.е. отношение концентрации протактиния в организме к концентрации во внешней среде) составляет у планктонной водоросли *Coscinodiscus janischii* — 1 000 000, у донной *Ulva rigida* — 2000, у крабов и мидий (жабры) — 3000.

**Уран** ( $Z = 92$ ) был открыт в 1789 г. немецким химиком М. Г. Клапротом и назван им в честь планеты Уран, открытой В. Гершелем в 1781 г. В металлическом состоянии уран был получен в 1841 г. французским химиком Э. Пелиго при восстановлении тетрахлорида  $\text{UCl}_4$  металлическим калием. Длительное время уран представлял интерес только для узкого круга химиков. С открытием явления радиоактивности урана в 1896 г. французским

физиком А. Беккерелем началась промышленная переработка урановых руд. С 1942 г. (после открытия в 1939 г. явления деления ядер) уран стал основным ядерным топливом.

Природный уран состоит из смеси трех изотопов:  $^{238}\text{U}$  — 99,2739% (период полураспада  $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$  лет),  $^{235}\text{U}$  — 0,7024% ( $T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$  лет) и  $^{234}\text{U}$  — 0,0057% ( $T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$  лет). Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами  $^{238}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ . Известны 11 искусственных радиоактивных изотопов урана с массовыми числами от 227 до 240 а. е. м. Наиболее долгоживущий из них —  $^{233}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^5$  лет) получается при облучении тория нейтронами. Изотопы урана  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  являются родоначальниками двух радиоактивных рядов.

Уран — характерный элемент для гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры. Среднее содержание урана в земной коре составляет (кларк)  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ . Уран энергично мигрирует в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах в форме простых и комплексных ионов, особенно в форме карбонатных комплексов. Важную роль в геохимии урана играют окислительно-восстановительные реакции, поскольку соединения урана, как правило, хорошо растворимы в природных водах с окислительной средой и плохо растворимы в водах с восстановительной средой (например, сероводородных). Известно около 100 минералов урана; промышленное значение имеют 12 из них. Большие месторождения этих руд находятся в Канаде, ЮАР, России и Австралии. Третьим источником урана являются осадочные породы и песчаники, богатые минералом карнотитом (уранил-ванадат калия), который содержит, кроме урана, значительное количество ванадия и других элементов. Такие руды встречаются в западных штатах США. Железоурановые сланцы и фосфатные руды составляют четвертый источник отложений. Богатые отложения обнаружены в глинистых сланцах Швеции. Большинство лигнитов и некоторые угли обычно содержат примеси урана. Богатые ураном отложения лигнитов обнаружены в Северной и Южной Дакоте (США) и битумных углях Испании и Чехии.

**Нептуний** ( $Z = 93$ ) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент. Открыт в 1940 г. американскими учеными Э. М. Макмилланом и Ф. Х. Эйблсоном, которые установили, что радионуклид урана  $^{239}\text{U}$ , образующийся при облучении  $^{238}\text{U}$  нейтронами, быстро распадается, испуская  $\beta$ -частицу, и превращается в элемент с атомным номером 93, названного в честь планеты Нептун.

Известны 20 изотопов с массовыми числами 225–244 а. е. м. Наиболее долгоживущий радионуклид —  $^{237}\text{Np}$  ( $T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$  лет) испускает  $\alpha$ -частицы), являющийся родоначальником четвертого радиоактивного ряда нептуния — радона. Торий, уран-235 и уран-238 являются родоначальниками других трех природных радиоактивных рядов (семейств). Весомые количества радионуклида  $^{237}\text{Np}$  образуются в качестве побочного продукта при производстве плутония в ядерных реакторах за счет ядерных реакций урана с нейтронами.

**Плутоний** ( $Z = 94$ ) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент. Открыт в 1940–1941 гг. американскими учеными Г. Сиборгом, Э. Макмилланом, Дж. Кеннеди и А. Валем, которые получили изотоп  $^{238}\text{Pu}$  в результате облучения урана ядрами тяжелого водорода — дейтонами. Назван в честь планеты Плутон.

Известны изотопы плутония с массовыми числами от 232 до 246 а. е. м. Следы изотопов  $^{247}\text{Pu}$  и  $^{255}\text{Pu}$  обнаружены в пыли, собранной после взрывов термоядерных бомб. Самым долгоживущим радионуклидом плутония является  $\alpha$ -радиоактивный  $^{244}\text{Pu}$  (период полураспада  $T_{1/2}$  = около  $7,5 \cdot 10^7$  лет). Величины  $T_{1/2}$  всех изотопов плутония много меньше возраста Земли, и поэтому весь первичный плутоний (возможно, существовавший на нашей планете при ее формировании) полностью распался. Однако ничтожные количества  $^{239}\text{Pu}$  постоянно образуются при  $\beta$ -распаде  $^{239}\text{Np}$ , который, в свою очередь, возникает при ядерной реакции урана с нейтронами (например, нейтронами космического излучения). Поэтому следы плутония обнаружены в урановых рудах.

**Америций** ( $Z = 95$ ) — четвертый синтезированный трансурановый элемент. Получен искусственно в 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Г. Сиборгом с сотрудниками в результате облучения плутония  $^{239}\text{Pu}$  нейтронами. Элемент назван в честь Америки.

Известны изотопы америция с массовыми числами 237—246 а. е. м. Наиболее долгоживущий радионуклид  $^{243}\text{Am}$  испускает  $\alpha$ -частицы ( $T_{1/2} = 7950$  лет). Другой радионуклид америция  $^{241}\text{Am}$  (подвергается  $\alpha$ -распаду,  $T_{1/2} = 458$  лет) как побочный продукт образуется в атомных реакторах из  $^{239}\text{Pu}$  и может быть выделен из отработанного ядерного горючего в количествах, доступных для взвешивания.

**Кюрий** ( $Z = 96$ ) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент, назван в честь Пьера и Марии Кюри. Стабильных изотопов не имеет. Впервые получен в 1944 г. американскими учеными Г. Сиборгом, Р. Джеймсом и А. Гиорсо по ядерной реакции  $^{239}\text{Pu}(\alpha, n) \rightarrow ^{242}\text{Cm}$ . Известны изотопы Кюрия с массовыми числами 232—252 а. е. м., из которых самый долгоживущий нуклид,  $^{247}\text{Cm}$  (период полураспада  $T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^7$  лет), обнаружен в земной коре в некоторых радиоактивных минералах. Он является родоначальником семейства  $^{235}\text{U}$ . В атомных реакторах некоторые изотопы кюрия Cm ( $^{244}\text{Cm}$ ,  $T_{1/2} = 17,59$  лет и др.) можно накопить в килограммовых количествах за счет длительного облучения нейтронами плутония или урана.

**Берклий** ( $Z = 97$ ) получен искусственно в 1949 г. группой Г. Сиборга в Калифорнийском университете в Беркли в результате облучения  $\alpha$ -частицами на циклотроне оксида америция  $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$ . Назван в честь указанного университета.

Известны изотопы берклия с массовыми числами 235—254 а. е. м. и ядерный изомер  $^{248m}\text{Bk}$ . Радионуклид  $^{249}\text{Bk}$  образуется с небольшим выходом при длительном (несколько лет) облучении нейтронами в атомном реакторе плутония или урана. Стабильных изотопов не имеет. Впервые получен в 1950 г. учеными Калифорнийского университета в г. Беркли (США).

**Калифорний** ( $Z = 98$ ) — радиоактивный элемент, искусственно полученный учеными С. Томпсоном, А. Гиорсо, К. Стритом и Г. Сиборгом по ядерной реакции  $^{242}\text{Cm}(\alpha, n) \rightarrow ^{245}\text{Cf}$ . Назван по месту открытия (штат Калифорния, США). Известны изотопы калифорния с массовыми числами 238—256 а. е. м. Первые твердые соединения калифорния —  $^{249}\text{Cf}_2\text{O}_3$  и  $^{249}\text{CfOCl}$  были получены в 1958 г.

**Эйнштейний** ( $Z = 99$ ) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент, названный в честь А. Эйнштейна. Выделен из продуктов термоядерного взрыва американскими физиками из Беркли в 1952 г. Стабильных изотопов не имеет. Получены изотопы Es с массовыми числами от 243 до 256 а. е. м. Радионуклиды:  $^{252}\text{Es}$  (имеет время полураспада 471,7 дня) и  $^{254}\text{Es}$  ( $T_{1/2} = 275,7$  сут.).

**Фермий** ( $Z = 100$ ) впервые получен в январе 1953 г. американцем А. Гиорсо и другими учеными Лос-Аламосской лаборатории в виде радионуклида  $^{255}\text{Fm}$  с периодом полураспада  $T_{1/2} = 20,1$  ч, который содержался в пыли после термоядерного взрыва, произведенного США в 1952 г. Назван по имени Э. Ферми. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы фермия с массовыми числами от 243 до 259 а. е. м. В весовых количествах изотопы фермия пока не выделены, и потому все исследования проводились с его бесконечно малыми концентрациями. Наиболее устойчив радионуклид  $^{257}\text{Fm}$  ( $T_{1/2} = 100,5$  сут.).

**Менделевий** ( $Z = 101$ ) назван в честь Д. И. Менделеева, первооткрывателя Периодической системы элементов. Первые данные о существовании радионуклида менделевия  $^{256}\text{Md}$  с периодом полураспада  $T_{1/2} = 75$  мин были получены в 1955 г. группой американских ученых под руководством Л. Филлипса.

Стабильных изотопов не имеет. В настоящее время известны 13 изотопов с массовыми числами 247–252, 254–260 а. е. м., среди которых наиболее долгоживущие:  $^{256}\text{Md}$  (электронный захват и  $\alpha$ -распад,  $T_{1/2} = 75$  мин),  $^{257}\text{Md}$  (электронный захват и  $\alpha$ -распад,  $T_{1/2} = 5$  ч),  $^{258}\text{Md}$  (источник  $\alpha$ -частиц,  $T_{1/2} = 56$  сут.),  $^{260}\text{Md}$  ( $T_{1/2} = 32$  сут.).

**Нобелий** ( $Z = 102$ ) впервые получен на ускорителе в г. Дубна в 1963–1967 гг. группой Г. Н. Флерова и независимо в Беркли (США). Российские исследователи предложили назвать новый элемент J1 (жолиотий), в честь Ф. Жолио-Кюри, американцы — нобелий (No), в честь А. Нобеля. Согласно решению ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии) этот элемент получил название «нобелей». Наиболее долгоживущий радионуклид,  $^{259}\text{No}$  ( $T_{1/2}$  около 1,5 ч, синтезирован в 1970 г. в Ок-Ридже (США).

**Лоуренсий** ( $Z = 103$ ) — последний из ряда актинидов. Является самым труднодоступным и наименее изученным. Элемент 103 впервые получен на ускорителе в г. Дубна в 1961–1965 гг. группой Г. Н. Флерова и независимо в Беркли (США). Российские исследователи предложили назвать новый элемент резерфордий (Rf), в честь Э. Резерфорда, американцы — лоуренсий (Lr), в честь изобретателя циклотрона физика Э. Лоуренса. Согласно решению ИЮПАК этот элемент получил название «лоуренсий». Стабильных изотопов не имеет. Отметим, что тяжелые актиниды, начиная с менделевия, были получены искусственно в количествах от десятков до сотен атомов, что оказалось достаточным для изучения их радиоактивного излучения, но не подробного изучения химических свойств. Хотя химия этих элементов интенсивно изучается, однако многие результаты исследований не публикуются. В частности, о свойствах берклия Bk и следующих за ним актинидов пока почти ничего не известно.

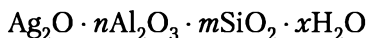
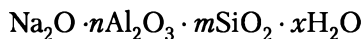


**Биологическая активность.** Все актиниды радиоактивны, поэтому они значительно опаснее лантанидов в биологическом отношении. Попадая в организм человека, например, плутоний концентрируется в костных тканях и вызывает нарушения функций костного мозга и кроветворных органов. Все работы с актинидами выполняются в специальных лабораториях, обеспеченных соответствующим оборудованием.

Бомбы, начиненные ураном-235 или плутонием-239 и хранящиеся в арсеналах, не должны угрожать человеческой жизни на Земле. Период полураспада опаснейшего радионуклида стронция-90 ( $\beta$ -излучатель) составляет 27,7 года. Он поражает костную ткань и костный мозг, что нарушает структуру клеток и обмен веществ в тканях живых организмов (следствием является рак крови или лейкемия). Излучение влияет на молекулы ДНК и пагубно — на наследственность. Стронций-90 попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующиеся при взрыве и разносимой ветром на большие расстояния. Источниками радиоактивного заражения служат питьевая вода, растительная и молочная пища. При взрыве стронций выделяется в виде оксида  $\text{SrO}$ , растворимость которого в жидких средах организма, однако, ограничена.

Испытания атомного и водородного оружия в трех средах в настоящее время запрещены.

В ядерных реакторах накапливаются тяжелые изотопы от плутония до кюрия. Пройдут десятилетия, когда преимущества их как источников нейтронов и как источников энергии смогут оказать влияние на человеческую жизнь. При взрыве атомной бомбы образуются радиоактивные осколки меньшей атомной массы, чем расщепляющиеся материалы. Одним из наипаснейших является радионуклид  $^{127}\text{I}$  с периодом полураспада 8 сут. Как известно, иод летуч, поэтому этот тяжелый элемент может достаточно долго содержаться в окружающем воздухе. Наиболее эффективным для его удаления является распыление в воздухе адсорбента с включением в его структуру серебра (разработка биохимика Н. В. Тимофеева-Ресовского), например, в цеолиты, содержащие вместо ионов натрия ионы серебра:



Кристаллические цеолиты могут адсорбировать до 25–27% веществ от своего веса, имеют развитую внутреннюю поверхность (на 1 г до  $1500 \text{ м}^2$ ), а формально по составу кристаллические цеолиты почти аналогичны аморфной глине. Имеются природные цеолиты и искусственно выращенные. Таким образом, радионуклид  $^{127}\text{I}$  может быть адсорбирован из атмосферы и связан в твердый  $\text{AgI}$ . Такую «землю» следует вывезти.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему элементы подгруппы скандия и лантаниды называют редкоземельными?
2. Приведите примеры уравнений реакций, подтверждающие амфотерность гидроксида скандия.



3. Какой гидроксид в большей мере обладает амфотерными свойствами —  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  или  $\text{Lu}(\text{OH})_3$ ? Ответ обоснуйте.
4. Как изменяется склонность к гидролизу солей лантанидов с увеличением порядкового номера?
5. У каких лантанидов устойчивы степени окисления +2 и +4 и почему?
6. Как можно удалить из биосферы радионуклид иод-127?
7. Сформулируйте правила Содди — Фаянса и приведите соответствующие уравнения реакций.

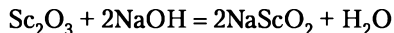
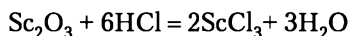
### Примеры решения задач

1. Сколько валентных электронов содержится в электронных оболочках химических элементов группы 3?

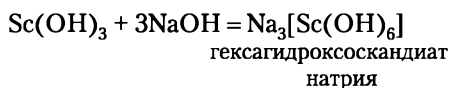
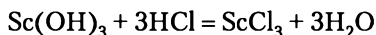
*Решение.* На наружном электронном уровне  $d$ -элементов скандия, иттрия, лантана и актиния содержатся два валентных электрона на  $s$ -подуровне, а третий валентный электрон находится на  $d$ -подуровне в предпоследнем слое.

2. Обладают ли оксид и гидроксид скандия амфотерными свойствами?

*Решение.* Оксид и гидроксид скандия проявляют амфотерные свойства:



Амфотерность  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  также проявляется в реакциях с кислотами и с водными растворами щелочей с образованием гидроксокомплекса:



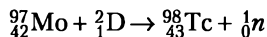
3. Какими способами получают искусственные радиоактивные нуклиды? Как искусственно был синтезирован химический элемент технеций Tc ( $Z = 43$ )?

*Решение.* Искусственные радиоактивные нуклиды получают, главным образом, следующими способами:

- 1) реакцией между атомными ядрами и нейтронами в ядерных реакторах;
- 2) бомбардировкой атомных ядер быстро летящими заряженными частицами.

Для получения таких быстрых частиц применяют различные ускорители, с помощью которых эти частицы приобретают чрезвычайно большую кинетическую энергию (например, синхрофазотроны обладают энергией в 10 млрд, эВ).

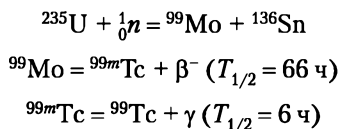
Технеций стал первым химическим элементом, созданным человеком. Он был получен (Э. Сегре, 1937 г.) при облучении ядер радионуклида молибдена в циклотроне быстрыми нейтронами (ядрами нуклида водорода — дейтерия) с выделением при этом нейтрона:



В настоящее время технеций получают либо из отходов переработки ядерного топлива, либо с облученной в циклотроне молибденовой мишени.

При делении урана, вызванном медленными нейтронами, образуются два ядерных осколка — легкий и тяжелый ( ${}^{99}\text{Mo}$  +  ${}^{136}\text{Sn}$ ). У образующихся радионуклидов есть избыток нейтронов и в результате их  $\beta$ -распада или испускания нейтронов они переходят в другие элементы, давая начало цепочкам радиоактивных превращений. В некоторых таких цепочках образуется радионуклид технеция  ${}^{99}\text{Tc}$ . Символ  ${}^{99m}\text{Tc}$

обозначает радионуклид технеция, непосредственно полученный из радиоактивного нуклида  $^{99}\text{Mo}$ , синтезированного в процессе работы ядерного реактора.



Полученный таким способом химический элемент технеций является самым дорогостоящим.

4. Период полураспада некоторого радионуклида составляет 20 ч. Сколько времени радионуклид хранился, если он распался на 98%?

*Решение.* Из определения «период полураспада» радионуклида следует, что с каждым периодом полураспада его радиоактивность уменьшается в 2 раза. Поэтому через  $n$  периодов количество радионуклида уменьшается в  $2^n$  раз. После  $n$  периодов полураспада остается неразложившимся следующее количество радионуклида:

$$m_t = m_0 \cdot 2^{-n},$$

где  $m_t$  — количество радионуклида после хранения за время  $t$ ;  $m_0$  — начальное количество радионуклида;  $n$  — число периодов полураспада,  $n = t/T$ .

В данном примере после хранения радиоактивного образца остаются 2% от всего количества. Поэтому

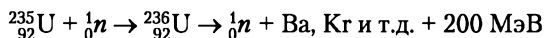
$$0,02m_0 = m_0 \cdot 2^{-n}; \quad 2^{-n} = m_0/0,02m_0 = 1/0,02 = 50.$$

$$n \lg 2 = \lg 50; \quad n = 1,6990/0,3010; \quad n \cdot 0,3010 = 1,6990n = 5,64.$$

Радиоактивный изотоп хранился:  $t = nT = 5,64 \cdot 20 = 112,8 \text{ ч}$ .

5. Что называют цепной реакцией деления урана-235, и как явление радиоактивности используют практически? В чем состоит физиологическая опасность радионуклидов? Приведите примеры. Где применяются радионуклиды.

*Решение.* Исследования Э. Ферми и многих других физиков позволили разобратся в природе ядерного деления. Бомбардировка урана нейтронами приводит в основном к последовательно протекающим ядерным реакциям. Радионуклид уран-235 захватывает обладающие низкой энергией нейтроны (5–10 эВ, так называемые тепловые нейтроны) и образует неустойчивое, способное к делению, ядро радионуклида — урана-236.



Продукты деления представляют смесь нуклидов, атомная масса которых приблизительно равна половине атомной массы делящегося урана. Каждый атом урана-235 дает при делении до трех нейтронов, имеющих в миллионы раз большую энергию, чем так называемые тепловые нейтроны. Во времени количество нейтронов резко возрастает, что приводит к развитию цепной реакции. Их приходится замедлять до уровня тепловых нейтронов. Количество урана, достаточное для замедления нейтронов и спокойно протекающей цепной реакции деления, называется **критической массой**. С любым количеством урана, имеющим массу меньше критической, можно работать, не боясь взрыва (без дыма и огня как источник энергии).

Наиболее опасными в случае распада урана в физиологическом отношении являются летучие и «короткоживущие» с малым периодом полураспада радионуклиды цезия ( $Z = 55$ ,  $T_{\text{пл.}} 28^\circ\text{C}$ ) и йода ( $Z = 53$ ). Известны 33 радиоактивных изотопа цезия с массовыми числами от 114 до 148 а. е. м. В большинстве случаев они недолговечны:

периоды полураспада измеряются секундами и минутами, реже — несколькими часами или днями. Однако три из них распадаются не так быстро — это  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{135}\text{Cs}$  с периодами полураспада 2 года, 30 лет и 3 млн лет. Для характеристики скорости реакции очень удобен такой параметр, как время уменьшения концентрации исходного вещества в 2 раза (время половины превращения или время полупревращения, время полураспада,  $t_{1/2}$ ). Эти три изотопа цезия образуются при распаде урана, тория и плутония в атомных реакторах или в ходе испытаний ядерного оружия. Перевести их в осадок (на землю, которую можно вывезти) может помочь взаимодействие с молекулярным иодом  $\text{I}_2$  ( $2\text{Ce} + \text{I}_2 = 2\text{CeI}$ ). В составе йодированной поваренной соли используют иодид калия, в молекуле которого иод в молекуле находится в виде аниона  $\text{I}^-$ , не взаимодействующего с металлическим цезием. У цезия низшая степень окисления равна нулю, он может быть связан только молекулярным иодом  $\text{I}_2$ , иначе может очень быстро прореагировать с влагой воздуха как самый сильный щелочной металл и с  $\text{CO}_2$  воздуха с образованием растворимого в воде карбоната радиоактивного цезия. Применение йодированной поваренной соли, где иод находится в виде аниона, не может служить защитой от металлического радионуклида цезия.

Период полураспада опаснейшего радионуклида стронция-90 ( $\beta$ -излучатель) составляет 28,9 г. Он поражает костную ткань и костный мозг, нарушает структуру клеток и обмен веществ в тканях живых организмов. Излучение электронов и  $\gamma$ -излучение влияют на молекулы ДНК и пагубно — на наследственность. Стронций-90 попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующейся при взрыве и разносимой ветром на большие расстояния. Источниками радиоактивного заражения могут явиться питьевая вода, растительная и молочная пища.

Препараты радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  используют в дефектоскопах, для борьбы со статическим электричеством, в атомных батареях в виде титаната стронция (плотность  $4,8 \text{ г/см}^3$ , а энерговыделение около  $0,54 \text{ Вт/см}^3$ ), в качестве изотопного индикатора при исследовании кинетики различных процессов.

В природных условиях одним из продуктов распада урана является радиоактивный газ радон ( $Z = 86$ ). В медицинских учреждениях и на курортах используют радоновые ванны в лечебных целях. Радоновой становится вода, в которой перед процедурой в течение некоторого времени находилась соль радия, выделяя как эманацию радон.

Изотопы  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  служат в качестве ядерного горючего в атомных реакторах и играют роль взрывчатого вещества в атомных бомбах.

Некоторые изотопы актинидов ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  и др.), испускающие  $\alpha$ -частицы высокой энергии, могут служить для создания источников так как со сроком службы до 10 лет и более, необходимых, например, для питания навигационной радиоаппаратуры спутников. В таких источниках так как тепловая энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде, при помощи специальных устройств преобразуется в электрический так как Короткоживущие изотопы актинидов используются при лечении рака, нейтронной радиографии, разведке минералов и в нефтеразработке; применяются во множестве аналитических методов, наиболее важным из которых является масс-спектро스코пия тяжелых ионов.

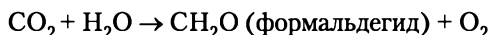
Радионуклид америций-241 нашел применение в диагностике нарушений функций щитовидной железы. Миниатюрные электрические генераторы, использующие  $^{238}\text{Pu}$ , разработаны для применения в кардиостимуляторах. За период 1976—1988 гг. с медицинскими целями были подвергнуты нейтронному облучению калифорний-252 несколько сотен людей, больных раком. В настоящее время использование нейтронов для лечения рака находится еще в стадии эксперимента, однако не исключена возможность того, что при дальнейших клинических исследованиях нейтроноизлучающие изотопы калифорния смогут найти хорошее применение в терапии.

На законах радиохимии основано определение возраста углеродсодержащих материалов — на измерении их радиоактивности, вызванной присутствием нуклида углерода-14 (метод датирования Либби). Радиоактивный углерод-14 образуется в верхних слоях атмосферы из атомов азота под воздействием космических лучей, окисляется кислородом воздуха до  $\text{CO}_2$ , поглощается растениями и в итоге накапливается в почве. Он содержится в остатках не только растительного, но и животного происхождения. Период полураспада углерода-14 составляет 5760 лет, когда его радиоактивность уменьшается в 2 раза. Определяя радиоактивность различных углеродсодержащих образцов, можно определить их геологический возраст с точностью примерно до 200 лет. Следует отметить, что нерадиоактивные изотопы также применяют в качестве меченых атомов и определяют их количество с помощью масс-спектрологии.

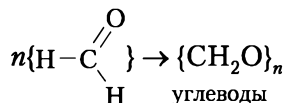
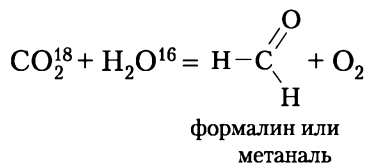
Испытания атомного и водородного оружия в трех средах в настоящее время запрещены.

**6.** Что собой представляет метод «меченых атомов» и где он применяется?

*Решение.* Из работ А. П. Виноградова с использованием так называемых меченых атомов стал известен механизм образования клетчатки и кислорода в растениях. Растения поглощают диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , и они же «выдыхают» в атмосферу кислород. Схематично:



В листьях растений происходит фотосинтез. Формальдегид, образующийся промежуточно, при участии сенсбилизатора превращается в хлорофилл и далее в углеводы:



Углеводы употребляются в пищу человеком и животными. Следовало решить, из какой молекулы: воды или диоксида углерода образуются молекулы клетчатки и кислорода? А. П. Виноградов решил эту задачу методом «меченых атомов» с использованием атомов кислорода разных масс:  $\text{O}^{16}$  и  $\text{O}^{18}$ :



Тяжелый кислород  $\text{O}_2^{18}$  получился из воды, а не из диоксида углерода. Вывод был важен для решения ряда проблем геохимии. Следовательно, в состав воздуха в результате реакции фотосинтеза из обычной воды  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  растения выделяют не-радиоактивный нуклид кислорода  $\text{O}^{16}$ .

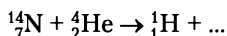
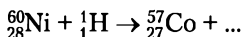
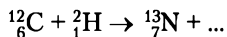
## Задачи

1. Укажите количество протонов, нейтронов и электронов у изотопов нижеприведенных атомов: а) водорода с массовыми числами 1—3; б) кислорода с массовыми числами 16—18; в) урана с массовыми числами 235, 238 и 239.

2. Изотоп какого химического элемента, получится в результате последовательного излучения пяти  $\alpha$ - и двух  $\beta$ -частиц атомом тория ( $^{232}_{90}\text{Th}$ )? Напишите полные и сокращенные уравнения происходящих процессов.

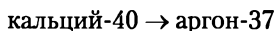
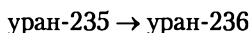
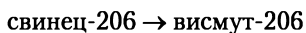
3. При бомбардировке нейтронами изотоп бора  $^{10}_5\text{B}$  выделяет  $\alpha$ -частицу с образованием изотопа лития  $^7_3\text{Li}$ . Составьте полное и сокращенное уравнения протекающей ядерной реакции.

4. Допишите уравнения ядерных реакций:



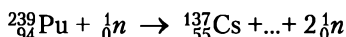
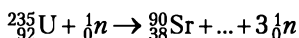
Составьте соответствующие сокращенные уравнения.

5. Составьте уравнения ядерных реакций, протекающих по схемам:

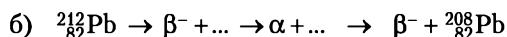
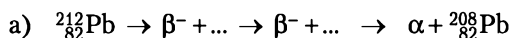


6. Ядро какого нуклида образуется в результате последовательного ряда превращений ядра радионуклида протактиния-231 после излучения им шести ядер гелия-4 и трех электронов?

7. Допишите уравнения ядерных реакций деления:



8. Радионуклид свинца-212, промежуточный продукт в цепи естественного распада тория-232, двумя путями с разной вероятностью превращается в стабильный нуклид свинца-208:



Составьте уравнения всех этих ядерных реакций.

9. Подвергаясь  $\beta$ -радиоактивному распаду, радиоактивный нуклид протактиний Pa ( $Z=91$ ) превращается в уран-233 ( $Z=92$ ). Последний так же, как уран-235, делится под действием медленных нейтронов и может быть «ядерным горючим». Составьте сокращенную схему превращения протактиния в уран-233.

10. Ядро какого нуклида образуется в результате последовательного ряда превращений ядра природного радионуклида тория-232 после излучения им шести  $\alpha$ - и четырех  $\beta$ -частиц?

11. Составьте уравнение ядерной реакции:  $^{14}_7\text{N} + ^4_2\alpha \rightarrow ^1_1\text{H} + \dots$

12. В чем состоит отличие тепловых нейтронов от нейтронов, участвующих в цепных реакциях деления урана? Как совершается цепная реакция распада радиоактивного элемента? Что называют критической массой?

13. Какие химические элементы получены искусственно и какими способами? Приведите примеры.

14. Составьте уравнение ядерной реакции, с помощью которой из лития получают тритий. Каковы источники получения дейтерия и трития в качестве сырья для термоядерных реакций?

15. Какие ядерные частицы определяют заряд ядра и массовое число химического элемента? Приведите примеры. Как получили искусственный элемент технеций? Напишите уравнение реакции.

16. Радионуклид какого элемента образуется в результате излучения ядром протактиния-30 шести  $\alpha$ - и трех  $\beta$ -частиц?

17. Газ радон называют эманацией радия. Напишите уравнение ядерной реакции распада радия-226 до радона в полной и сокращенной формах.

18. Конечным продуктом радиоактивного разложения актиния является свинец. Напишите в полном и в сокращенном виде уравнение этой ядерной реакции.

19. Конечным продуктом радиоактивного разложения тория является свинец. Напишите в полном и в сокращенном виде уравнение этой ядерной реакции.

20. Ядро какого нуклида образуется в результате последовательного ряда превращений ядра радионуклида протактиния-231 после излучения им шести ядер гелия-4 и трех электронов?

21. Углеводы употребляются в пищу человеком и животными. С помощью метода «меченых атомов» решите, из какой молекулы: воды или диоксида углерода в растениях образуются молекулы полисахарида целлюлозы  $(C_6H_7O_2(OH)_3)_n$  и кислорода? Напишите уравнения реакций.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какой из перечисленных ниже редкоземельных элементов образует устойчивые соединения, в которых металл находится в степени окисления +4?

1) Церий; 2) прометий; 3) европий; 4) эрбий; 5) иттербий.

2. Какие из перечисленных ниже редкоземельных элементов образуют устойчивые соединения, в которых металл находится в степени окисления +2: а) церий; б) прометий; в) европий; г) эрбий; д) иттербий?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

3. Какие соединения образуются при взаимодействии церия Се с горячей водой: а)  $Ce(OH)_3$ ; б)  $Ce(OH)_4$ ; в)  $Ce_2O_3$ ; г)  $O_2$ ; д)  $H_2$ .

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, г, д.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида европия(II)  $EuO$  с горячей водой: а)  $Eu_2O_3$ ; б)  $Eu(OH)_2$ ; в)  $Eu(OH)_3$ ; г)  $O_2$ ; д)  $H_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между сульфатом церия(IV)  $Ce(SO_4)_2$  и пероксидом водорода  $H_2O_2$ : а)  $H_2SO_4$ ; б)  $H_2$ ; в)  $O_2$ ; г)  $H_2SO_3$ ; д)  $Ce_2(SO_4)_3$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) а, в, д.

6. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции  $KI + CeO_2 + H_2O \rightarrow \dots$ : а)  $CeI_3$ ; б)  $Ce(OH)_3$ ; в)  $I_2$ ; г)  $K_2CeO_3$ ; д)  $KOH$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) а, д; 4) б, г; 5) а, в.

7. Какое из приведенных ниже соединений не образуется в результате окислительно-восстановительной реакции  $SmSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$ ?

1)  $Sm_2(SO_4)_3$ ; 2)  $K_2SO_4$ ; 3)  $MnSO_4$ ; 4)  $MnO_2$ ; 5)  $H_2O$ .

**8.** Какие вещества образуются при сплавлении оксида церия(IV)  $\text{CeO}_2$  и гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ : а)  $\text{Na}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Na}_2\text{CeO}_3$ ; в)  $\text{H}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ?

1) а, г, д; 2) б, в; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

**9.** Какие соединения образуются при взаимодействии нитрида празеодима  $\text{PrN}$  с водой: а)  $\text{NO}$ ; б)  $\text{N}_2\text{O}$ ; в)  $\text{NO}_2$ ; г)  $\text{NH}_3$ ; д)  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ ?

1) г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

**10.** Какие соединения образуются при действии воды на карбид празеодима  $\text{PrC}_2$ : а)  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ ; б)  $\text{CO}_2$ ; в)  $\text{CO}$ ; г)  $\text{H}_2$ ; д)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ?

1) а, г; 2) б, в, г; 3) а, г, д; 4) б, г; 5) а, в, д.



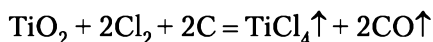
## Глава 14

### ГРУППА 4, *D*-МЕТАЛЛЫ: ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ, РЕЗЕРФОРДИЙ

Элементы титан, цирконий, гафний и резерфордий представляют собой серебристо-белые тугоплавкие металлы с общей электронной формулой валентных подуровней атомов  $(n - 1)d^2ns^2$ , т.е. имеют четыре валентных электрона — два на *s*- и два на *d*-подуровнях, но цирконий и гафний имеют вакантные электронные уровни и поэтому их восстановительные свойства выражены сильнее. Для них высшие степени окисления более характерны. **Резерфордий** ( $Z = 104$ ) радиоактивен. **Торий** Th ( $Z = 90$ ), являющийся актинидом, очень близок по свойствам к группе титана и имеет электронную структуру *d*-металла.

#### Нахождение в природе и получение элементов группы 4 в виде простых веществ

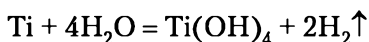
Ввиду высокой химической активности *d*-металлы группы 4 в свободном виде в природе не встречаются. **Титан** был открыт М. Г. Клапротом в 1827 г. и нашел широкое применение спустя более 100 лет. В виде минералов находится в минералах: рутил  $\text{TiO}_2$ , ильменит  $\text{FeTiO}_3$  ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) и перовскит  $\text{CaTiO}_3$  ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ). **Цирконий** относится к редким и рассеянными элементам. Содержится в минералах: циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и бадделейт  $\text{ZrO}_2$ . **Гафний** является спутником циркония. Содержание этих элементов группы 4 в земной коре составляет  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ . Получение металлов в чистом виде затруднено в связи с необходимостью их концентрирования, поскольку не существуют их самостоятельные месторождения. Их считают рассеянными элементами. Концентрат титановой руды хлорируют в присутствии углерода с получением тетрахлорида титана, летучей жидкости ( $T_{\text{кип}} = 136^\circ\text{C}$ ), уходящей из зоны реакции в парообразном состоянии вместе с оксидом углерода(II):



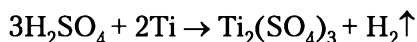
После конденсации и перегонки  $\text{TiCl}_4$  из него получают чистый титан, используя магний или кальций:  $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti}$  («губка»)  $+ 2\text{MgCl}_2$ . «Губку» переплавляют и собирают в медные изложницы, охлаждаемые холодной водой. Такой металл обладает низкими механическими свойствами. Его переплавляют в вакууме, после чего считают относительно чистым. Особо чистый металл получается при разложении тетраиодида титана  $\text{TiI}_4$  в результате диссоциации в вакууме на нитях из тантала или вольфрама. Так получают титан и цирконий высокой чистоты в вакууме.

Металлы группы 4 являются важными конструкционными материалами новой техники, особенно титан. Внешне сплавы с титаном похожи на сталь. По прочности они превосходят все остальные сплавы и обладают свойствами легированной стали. Цирконий и его сплавы используют в условиях высокой радиации и высокой температуры. Они устойчивы к коррозионным процессам, находят применение в создании летательных аппаратов, в судостроении и иных областях.

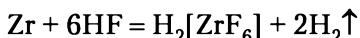
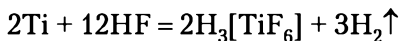
Гафний является рассеянным элементом, не имеющим собственных месторождений. Он извлекается попутно при получении реакторного циркония, причем на 50 кг циркония получают приблизительно 1 кг гафния. Поэтому мировое производство гафния невелико и составляет около 60 т в год. Оба металла более реакционноспособны в мелкораздробленном состоянии. *d*-Металлы группы 4 отличаются большой химической активностью и переменными степенями окисления. Они разлагают воду при повышенной температуре, образуя оксиды и гидриды. Например:  $3Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2ZrH_2$ . При высоких температурах Ti и Zr становятся химически очень активными. Уже при 100°C титан реагирует с водой с выделением водорода:



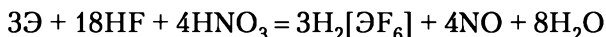
Эти металлы выделяют водород из соединений, в которых он находится в состоянии иона  $H_3O^+$  или  $H^+$ :



Соединения элементов в степени окисления +3 имеют смешанный характер химических связей, условно ионно-ковалентный. У соединений элементов в степени окисления +2 ионная связь. Гидриды металлов группы 4, например  $TiH$ ,  $TiH_2$ , обладают металлической проводимостью, в вакууме устойчивы при сравнительно низкой температуре, но разлагаются в интервале 700–800°C. Галогенопроизводные образуются непосредственно (экзотермическая реакция), проявляя высшую степень окисления металла. При обычной температуре химические элементы группы 4 легко взаимодействуют лишь с фтороводородной кислотой HF с выделением водорода и с образованием гексафторидного комплекса. Например:

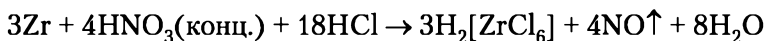


При этом титан переходит в трехвалентное состояние, а цирконий — в четырехвалентное. Лучшим растворителем для этих металлов является смесь плавиковой (фтороводородной) и азотной кислот с образованием комплексной кислоты. Окислительно-восстановительная реакция протекает по следующей схеме:

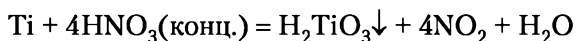


Они энергично реагируют не только с галогенами, с кислородом и серой, но также с атомами углерода и азота. При общей высокой устойчиво-

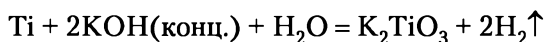
сти чистых металлов к различным химическим воздействиям элементы группы 4 проявляют и некоторые индивидуальные особенности. По отношению к хлороводородной или серной кислоте цирконий значительно устойчивее титана, а по отношению к влажному хлору или к «царской водке» — смеси концентрированных азотной и хлороводородной кислот — наоборот:



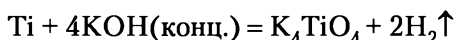
При наличии ионов  $\text{F}^-$  эти металлы постепенно реагируют даже со слабыми кислотами. Концентрированной азотной кислотой титан (подобно олову) окисляется до нерастворимой титановой (или метатитановой) кислоты:



В крепких растворах сильных щелочей порошок титана растворяется с выделением водорода и образованием солей метатитановой кислоты:



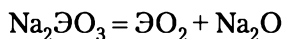
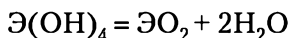
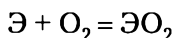
При длительном нагревании в этих условиях образуется соль ортотитановой кислоты:



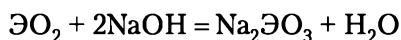
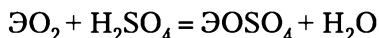
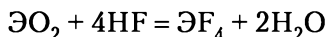
При сплавлении со щелочами титан образует метасоли, например  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ . Цирконий по отношению к щелочам очень устойчив.

В важнейших и наиболее характерных производных титан и цирконий четырехвалентны. Титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он трехвалентен. Производные двухвалентного титана немногочисленны и неустойчивы. То же относится к производным трех- и двухвалентного циркония, соединения которого по химическим свойствам очень близки к соответствующим соединениям титана. От титана к цирконию идет понижение устойчивости низших валентностей.

**Оксиды  $\text{ЭO}_2$**  (со степенью окисления элементов +4) являются бесцветными тугоплавкими кристаллическими веществами. Их получают при нагревании металла в атмосфере кислорода, а также прокаливанием соответствующих гидроксидов или солей кислородосодержащих кислот:

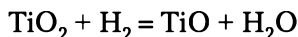
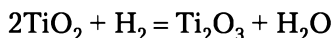


Оксиды этих элементов очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. Лишь при длительном нагревании  $\text{ЭO}_2$  медленно взаимодействуют с кислотами, а при сплавлении — со щелочами:



У  $\text{ZrO}_2$  наблюдается усиление основных свойств и ослабление окислительной активности по сравнению с  $\text{TiO}_2$ .

У титана известны оксиды  $\text{TiO}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  со степенями окисления +2 и +3 соответственно, которые могут быть получены восстановлением  $\text{TiO}_2$  водородом или титаном при высокой температуре:



В ряду  $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}$  усиливаются основные свойства, и темно-фиолетовый  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  взаимодействует с разбавленными водными растворами  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С кислотами-окислителями оба оксида реагирует как восстановители.

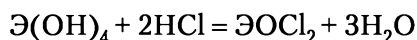
При нагревании  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  диспропорционирует:



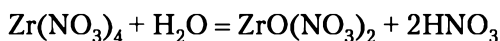
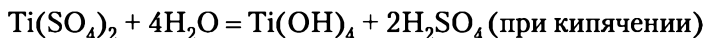
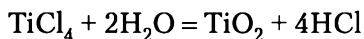
Отвечающие диоксидам  $\text{ЭO}_2$  гидроксиды  $\text{Э(ОН)}_4$  могут быть получены действием щелочей на соединения типа  $\text{ЭCl}_4$ . Они представляют собой студенистые осадки, почти нерастворимые в воде (но легко образующие коллоидные растворы). Свежеполученный студневидный осадок (золь) имеет переменный состав  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Переходу в полимер (гель) способствуют нагревание, щелочная среда и выдержка во времени. Вследствие амфотерности гидратированные оксиды  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  иногда записывают в виде кислот. Например, форму, где  $n = 2$ , называют  $\alpha$ -формой (у титана — *ортотитановая кислота*,  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ ). При нагревании она дегидратируется до  $\text{ЭO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$ ). Эту форму называли  $\beta$ -формой (*метатитановая кислота*,  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ).

Таким образом, эти кислоты различаются содержанием воды. Переход  $\text{Zr(ОН)}_4$  к более «бедной водой» форме  $\text{ZrO(ОН)}_2$  осуществляется при  $140^\circ\text{C}$ .

Гидрат оксида титана(IV) имеет амфотерный характер, причем и основные, и особенно кислотные его свойства выражены слабо. При переходе к  $\text{Zr}$  кислотные свойства соединений еще более ослабевают, а основные усиливаются. Так, гидроксид титана(IV) растворим в концентрированных щелочах; гидроксид циркония(IV) со щелочами практически не взаимодействует. Эти гидроксиды растворяются в сильных кислотах с образованием соответствующих *оксопроизводных*:

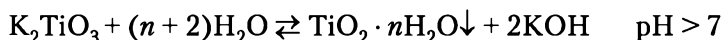


Так как основные свойства выражены сильнее кислотных, то в воде соли бесцветных катионов  $\text{Э}^{4+}$  устойчивее у титанатов, чем у цирконатов. Но гидролиз этих солей очень значителен, что приводит к образованию соответствующих оксидов, гидроксидов и двухвалентных катионов титанила ( $\text{TiO}^{2+}$ ) и цирконила ( $\text{ZrO}^{2+}$ ):



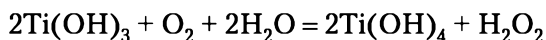
Разбавленные щелочи почти не действуют на  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Растворение гидроксидов в крепких растворах сильных щелочей ведет к образованию гидроксокомплексов:  $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$  и  $[\text{Э}(\text{OH})_8]^{4-}$ . Первый образуется при концентрации  $\text{NaOH}$  до 10 г-экв/л, например  $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{OH})_6]$ , а второй,  $\text{Na}_4[\text{Ti}(\text{OH})_8]$  — при более высокой концентрации.

**Титанаты и цирконаты** получают сплавлением соответствующих диоксидов с оксидами элементов или щелочами. Для образующихся солей наиболее характерны типы  $\text{Me}_2\text{ЭO}_3$  и  $\text{Me}_4\text{ЭO}_4$  (где  $\text{Me}$  — одновалентный металл). Большинство их нерастворимо в воде, а растворимые подвергаются полному гидролизу по следующей схеме:



Золь  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  коагулирует.

**Гидроксид  $\text{Ti}(\text{OH})_3$**  образуется в виде темно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трехвалентного титана. Он начинает осаждаться из кислых растворов при pH 4, проявляет только основные свойства и в избытке щелочи не растворяется. При стоянии переходит в гель состава  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Гидроксид титана(III) легко окисляется кислородом воздуха. Реакция протекает по уравнению



### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему металлы группы 4 довольно устойчивы по отношению к сильным минеральным кислотам и в то же время взаимодействуют с такими слабыми кислотами, как с  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , с горячей  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.?
2. Какие индивидуальные особенности проявляют элементы группы 4?
3. Приведите примеры реакций получения оксидов элементов группы 4 и опишите их свойства.

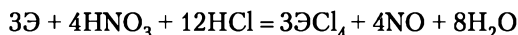
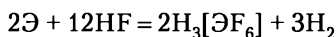
### Примеры решения задач

1. Какие степени окисления имеют элементы группы 4? Как по группе изменяются их степени окисления и металлические свойства?

**Решение.** Характерная и высшая степень окисления элементов группы 4 равна +4. Титан имеет также степень окисления +3, редко +2. Для циркония и гафния степени окисления +2 и +3 менее характерны. С ростом радиусов атомов и катионов металлов уменьшается их поляризующее воздействие и поэтому валентные электроны у циркония и гафния удерживаются слабее. По группе сверху вниз металлические свойства усиливаются. Титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он *трехвалентен*. Производные *двухвалентного* титана, циркония и гафния немногочисленны и весьма неустойчивы. То же относится к производным трех- и двухвалентного циркония и гафния. Таким образом, по ряду Ti – Zr – Hf происходит понижение устойчивости низших валентностей.

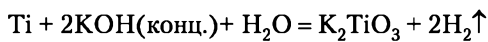
**2.** Как относятся к взаимодействию с кислотами, в том числе с кислотами-окислителями и с щелочами металлы группы 4?

**Решение.** По отношению к хлороводородной или серной кислоте цирконий значительно устойчивее титана, а по отношению к влажному хлору или «царской водке» — смеси концентрированных азотной (1 часть) и хлороводородной (3 части) кислот — наоборот. Все три металла группы 4 растворяются во фтороводородной (плавиковой) кислоте (HF), в «царской водке» и в разбавленной азотной кислоте:

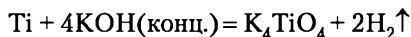


Концентрированной азотной кислотой титан (подобно олову) окисляется до нерастворимой титановой (метатитановой) кислоты  $H_2TiO_3$ .

В крепких растворах сильных щелочей порошок титана растворяется с выделением водорода и образованием солей метатитановой кислоты:



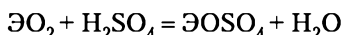
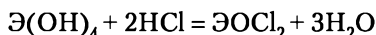
При длительном нагревании в этих условиях образуются соли ортотитановой кислоты:



В этом проявляется амфотерность титана. Цирконий аналогично реагирует с кислотами, но по отношению к щелочам очень устойчив.

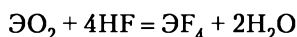
**3.** Как гидроксиды титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV) проявляют амфотерные свойства?

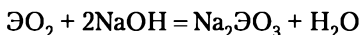
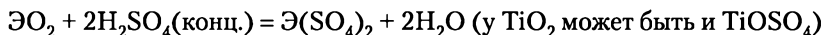
**Решение.** Гидроксиды титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV) имеют амфотерный характер, причем и основные, и особенно кислотные свойства проявляются весьма слабо. При переходе к Zr и Hf кислотные свойства ослабевают, а основные усиливаются. Гидроксид титана(IV) растворим в концентрированных водных растворах щелочей; гидроксиды циркония(IV) и гафния(IV) со щелочами практически не реагируют. Все гидроксиды элементов группы 4 растворяются в сильных кислотах. При этом образуются не средние соли, а так называемые полуосновные соли или оксопроизводные:



**4.** Как реагируют оксиды  $ZrO_2$  с HF,  $H_2SO_4$ (конц.) и при сплавлении со щелочами?

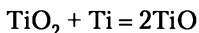
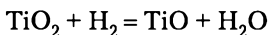
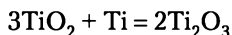
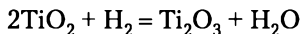
**Решение.** При длительном нагревании  $ZrO_2$  медленно взаимодействуют с кислотами, а при сплавлении — со щелочами:





5. Как получают оксиды TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

*Решение.* Оксиды TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со степенями окисления металла +2 и +3 могут быть получены восстановлением TiO<sub>2</sub> водородом или титаном при высокой температуре:



В ряду TiO<sub>2</sub> — Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — TiO усиливаются основные свойства.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Какие валентности проявляют металлы группы 4? Как изменяется их валентность по группе сверху вниз?

2. В какой смеси кислот металлы группы 4 растворяются более энергично: HCl + HNO<sub>3</sub> или HF + HNO<sub>3</sub>? Напишите ионно-электронные и молекулярные уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций, отражающих взаимодействие металлов группы 4 с расплавом щелочи на воздухе. Осуществляются ли подобные взаимодействия в растворе щелочи? Какие выводы о природе элементов и их характеристических соединений можно сделать на основании этого факта?

4. Какие оксиды образуют титан и цирконий? Какими свойствами они обладают?

5. Как изменяется сравнительная химическая устойчивость оксидов TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>?

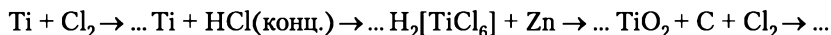
6. Какими способами можно получить гидроксиды элементов группы 4, отвечающие их высшей степени окисления? Какими свойствами они обладают? Напишите уравнения реакций.

7. Гидроксид титана(III) восстанавливает нитрат натрия в щелочной среде до аммиака. Сколько молей NaOH потребуется для этой реакции? Напишите уравнение реакции.

8. Какой из гидроксидов проявляет более основные свойства: а) Ti(OH)<sub>4</sub> или Ti(OH)<sub>3</sub>; б) Ti(OH)<sub>4</sub> или Zr(OH)<sub>4</sub>? Дайте мотивированный ответ. Напишите уравнения реакций.

9. Какими особыми свойствами обладают гидроксиды титана в степенях окисления +3 и +2? В какой мере выражены эти свойства? Ответ подтвердите примерами.

10. В результате каких реакций получается хлорид титана(IV)? Напишите уравнения реакций в виде полуреакций и в молекулярном виде:



11. Как изменяется устойчивость хлоридов в ряду TiCl<sub>4</sub> — ZrCl<sub>4</sub> — HfCl<sub>4</sub>? Какими фактами можно подтвердить, что тетрагалогениды элементов группы 4 не являются солеобразными соединениями? Напишите уравнения реакций.

12. Какой из гидроксидов: Ti(OH)<sub>4</sub>, Zr(OH)<sub>4</sub> или Hf(OH)<sub>4</sub> в наибольшей степени проявляет кислотные свойства? Приведите уравнения реакций.

13. Сульфат титана(III) был окислен в сернокислой среде перманганатом калия. Назовите соотношение чисел молей восстановителя и окислителя в этой реакции. Напишите уравнение реакции в виде полуреакций и в молекулярном виде.



14. Каковы особенности строения  $d$ -элементов группы 4? Приведите их электронные конфигурации. Сколько свободных  $d$ -орбиталей содержится в атомах элементов группы 4? Как изменяются физические и химические свойства этих элементов по периодам Периодической таблицы химических элементов? Каковы их степени окисления, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства? Напишите уравнения реакций. Как титан получают в промышленности?

15. Напишите уравнения реакций взаимодействия титана и оксида титана(II): а) с концентрированной серной кислотой; б) с разбавленной азотной кислотой; в) с расплавом KOH; г) с расплавом  $K_2CO_3$  (образуются орто- и метатитанаты). Напишите уравнения в виде полуреакций и в молекулярном виде.

16. Как получить гидроксиды титана, циркония и гафния в высших степенях окисления элементов? Обладают ли они амфотерными свойствами? Как можно получить оксоли, содержащие  $TiO^{2+}$  (титанил),  $ZrO_2^{2+}$  (цирконил),  $HfO_2^{2+}$  (гафнил)?

17. Напишите уравнение реакции в виде полуреакций и в молекулярном виде диоксида титана с фтороводородной (плавиковой) кислотой, зная, что при этом образуется гексафтортитановая кислота.

18. Сплав циркония с 8,5–20% гафния по внешнему виду и изнашиваемости не уступает серебру, но он почти вдвое дешевле. Из него делают ювелирные украшения. Предположительно, что из него могут быть отчеканены монеты. Как применяют этот металл в металлургии? Легко ли этот сплав поддается коррозии, в том числе во влажном воздухе? Аргументируйте ответ с химической точки зрения.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие значения степеней окисления наиболее характерны для атомов титана в соединениях: а) +1; б) +2; в) +3; г) +4; д) +5?

1) а, г, д; 2) б, в; 3) в, г; 4) б, г; 5) в, д.

2. Какие значения степеней окисления наиболее характерны для атома циркония в соединениях?

1) +1; 2) +2; 3) +3; 4) +4; 5) +5.

3. Какие соединения образуются в результате реакции  $Ti + HNO_3 + HF \rightarrow \dots$

а)  $H_2[TiF_6]$ ; б)  $NO_2$ ; в) NO; г)  $H_2O$ ; д)  $Ti(NO_3)_4$ ?

1) а, г; 2) а, в, г; 3) а, г, д; 4) б, г; 5) а, в, д.

4. Какие соединения образуются в результате реакции  $Ti + KOH + H_2O \rightarrow \dots$

а)  $K_4TiO_4$ ; б)  $K_2TiO_3$ ; в)  $Ti(OH)_3$ ; г)  $H_2$ ; д)  $Ti(OH)_4$ ?

1) г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются при стоянии раствора гидроксида титана(III)  $Ti(OH)_3$  на открытом воздухе: а)  $TiO(OH)$ ; б)  $TiO(OH)_2$ ; в)  $Ti(OH)_4$ ; г)  $H_2$ ; д)  $H_2O_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при гидролизе хлорида титана(IV)  $TiCl_4$  в воде при комнатной температуре: а)  $Ti(OH)Cl_3$ ; б)  $Ti(OH)_2Cl_2$ ; в)  $TiOCl_2$ ; г) HCl; д)  $Ti(OH)_4$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

7. Какие соединения образуются при гидролизе хлорида титана(IV)  $TiCl_4$  в горячей воде: а)  $Ti(OH)Cl_3$ ; б)  $Ti(OH)_2Cl_2$ ; в)  $Ti(OH)_4$ ; г)  $TiO(OH)_2$ ; д) HCl?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) г, д.

8. Какие соединения образуются при сплавлении оксида циркония(IV)  $ZrO_2$  с гидроксидом натрия  $NaOH$ : а)  $Na_2ZrO_3$ ; б)  $Na_4ZrO_4$ ; в)  $Zr(OH)_3$ ; г)  $O_2$ ; д)  $H_2O$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, д; 5) в, д.

9. Какие соединения образуются при растворении оксида титана(IV)  $TiO_2$  в концентрированной серной кислоте  $H_2SO_4$ : а)  $Ti(SO_4)_2$ ; б)  $Ti_2(SO_4)_3$ ; в)  $SO_2$ ; г)  $TiOSO_4$ ; д)  $H_2O$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) а, в, д.

10. Какие соединения образуются в результате прокаливания оксида циркония(IV)  $ZrO_2$  с углем в токе хлора: а)  $ZrCl_2$ ; б)  $ZrCl_4$ ; в)  $COCl_2$ ; г)  $CO_2$ ; д)  $CO$ ?

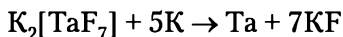
1) а, г, д; 2) б, д; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

## Глава 15

### ГРУППА 5: ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ, ДУБНИЙ

Атомы элементов группы 5 имеют пять валентных электронов. Поэтому максимальная степень их окисления равна +5. Общая электронная формула этой группы металлов  $d^3s^2$ . У атомов ниобия наблюдается «проскок» одного электрона: с подуровня  $5s$ -электрон переходит в подуровень  $4d$ . Вследствие этого на внешнем энергетическом уровне атомов ванадия и тантала находятся по два  $s$ -электрона, а у атомов ниобия один  $s$ -электрон. На  $d$ -подуровне предпоследнего энергетического уровня у атомов ванадия и тантала расположено по три электрона, у атомов ниобия — четыре электрона. Атомные и ионные радиусы у ниобия и тантала почти одинаковы вследствие лантанидного сжатия, поэтому по химическим свойствам ниобий и тантал близки друг к другу и ближе, чем к ванадию. Наименьшим стандартным электродным потенциалом  $E_{\text{Э}^{5+}/\text{Э}^0}$  обладает тантал, что является показателем его большей химической активности. Дубний радиоактивен.

Общее содержание ванадия в земной коре составляет  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ , он является рассеянным химическим элементом. Ванадий содержится в минералах: ванадит  $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$  и карнотит  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$ . Обычно получают ванадий, извлекая его из шлаков цветной и черной металлургии. Содержание в земной коре ниобия и тантала —  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$ . В минерале лопарите содержится до 11%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; в минерале колумбите с общей формулой  $[(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$  преобладает либо ниобий, либо тантал. Ниобий и тантал трудно отделять при переработке минералов из-за сходства их химических свойств. Технологически имеются два разных процесса. Во-первых, получают сплав ванадия с железом (около 33% чистого ванадия), который применяют для выплавки специальной стали, поскольку ванадий как металл является сильным восстановителем. Во-вторых, особо чистый ванадий получают разложением соли  $\text{VI}_2$  в вакууме на вольфрамовой проволоке:  $\text{VI}_2 \rightleftharpoons \text{V} + \text{I}_2$ . Тантал экстрагируют как комплексное соединение, из которого его восстанавливают щелочным металлом:



После спекания тантала расфокусированным электронным лучом в вакууме получают свободный металл.

По физическим и механическим свойствам элементы группы 5 представляют собой блестящие серого цвета металлы с высокими температурами плавления и кипения. Они являются конструкционными материалами (пружинная сталь, нержавеющая и жаропрочная сталь в сплавах с ниобием, молибденом и цирконием в качестве легирующих компонентов).

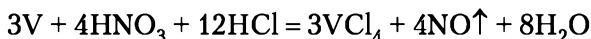
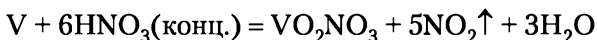
### Химические свойства *d*-металлов группы 5

*d*-Металлы группы 5 обладают высокой химической активностью, проявляют переменные степени окисления. Ниобий и тантал в соединениях имеют, главным образом, высшую степень окисления.

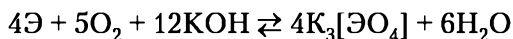
Эти металлы устойчивы на воздухе и не образуют газообразных соединений с водородом.

Простые вещества проявляют типично металлические свойства. Два внешних валентных  $ns^2$ -электрона участвуют в образовании катионов  $\text{Э}^{2+}$ , а *d*-электроны — в переходе к более высоким степеням окисления. Соединения со степенями окисления атомов 0 (металлы), +2 и +3 проявляют сильнейшие восстановительные свойства. Соединения со степенью окисления атомов +4, например  $\text{VO}(\text{OH})_2$ , амфотерны, а соединения с  $\text{Э}^{5+}$  являются окислителями. При переходе от V к Ta возрастает устойчивость состояния со степенью окисления +5. Вещества с указанной степенью окисления элементов группы 5 наиболее устойчивы и достаточно хорошо изучены.

В обычных условиях металлы группы 5 отличаются высокой химической стойкостью. Ванадий на холоде растворяется только в концентрированных кислотах: серной, азотной, плавиковой (фтороводородной) и их смесях, в том числе в «царской водке», ниобий и тантал — только в смеси HF и  $\text{HNO}_3$ :



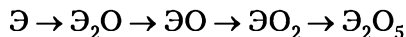
Металлы группы 5 не реагируют с растворами щелочей, но при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (например, кислорода) образуют анионные комплексы, отвечающие их высшей степени окисления +5:



При увеличении степени окисления от +2 до +5 усиливается кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов группы ванадия. Устойчивость высших степеней окисления растет в ряду V — Nb — Ta. Для ванадия наиболее устойчива степень окисления +4 (из-за образования *иона ванадила*  $\text{VO}^{2+}$ ), а для ниобия и тантала — +5. Соединения элементов в низших степенях окисления +2 и +3 характерны в основном для ванадия, но устойчивость их крайне низка.

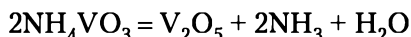
**Гидриды** *d*-металлов группы 5 — металлообразные соединения, обладающие электронной проводимостью и способные переходить в состояние сверхпроводимости. Они способны образовывать растворы с твердыми и жидкими металлами. Большое количество водорода растворяется в этих металлах, что уменьшается при повышении температуры.

**Оксиды** простых веществ, например ванадия, образуются по следующей схеме при прокаливании мелко раздробленного металла в токе кислорода:



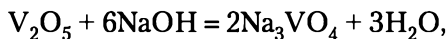
Кислотность оксидов постепенно усиливается при переходе от низших оксидов к высшим, от основной до кислотной.

В лабораторных условиях  $\text{V}_2\text{O}_5$  можно получить при нагревании метаванадата аммония:

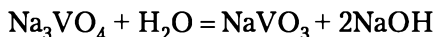
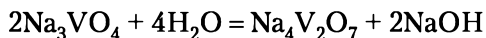


При гидратации оксида ванадия(V) по аналогии с  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуются оксиды общей формулы  $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , обладающие кислотными свойствами: метаванадиевая кислота  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{HVO}_3$ ; пированадиевая кислота  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ; ортованадиевая кислота  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_3\text{VO}_4$ .

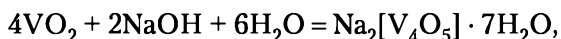
При растворении  $\text{V}_2\text{O}_5$  (проявляет кислотный характер) в избытке водных растворов гидроксидов щелочных металлов образуются производные ортованадиевой кислоты — растворимые ортованадаты:



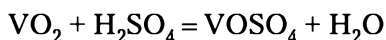
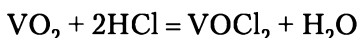
которые гидролизуются на холоде до пированадатов, а при кипячении — до метаванадатов:



Оксид четырехвалентного ванадия  $\text{VO}_2$  амфотерен и одинаково легко растворяется как в водных растворах щелочей:



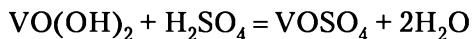
так и в кислотах, образуя ион ванадила  $\text{VO}^{2+}$ :



Оксиды V(III) и V(II) обладают основными свойствами и при растворении в кислотах образуют катионы  $\text{V}^{3+}$  зеленого цвета и  $\text{V}^{2+}$  фиолетового цвета.

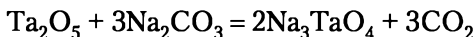
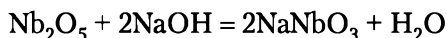
Ионы  $\text{VO}_2^+$  и  $\text{VO}^{2+}$ , как и ион  $\text{V}^{3+}$ , являются хорошими комплексообразователями с координационным числом КЧ 6.

В щелочной среде различные катионы ванадия дают гидроксиды. Основные свойства проявляют гидроксиды  $\text{V}(\text{OH})_2$  и  $\text{V}(\text{OH})_3$ . Они переводятся в раствор при действии кислот-неокислителей;  $\text{VO}(\text{OH})_2$  амфотерен:



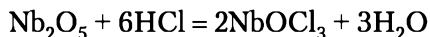
Как указывалось ранее,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проявляет кислотные свойства ( $\text{V}^{5+}$ ) и является полигидратом оксида ванадия(V).

Оксиды ниобия(V)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и тантала(V)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в воде практически нерастворимы. Они проявляют амфотерные свойства, реагируя при сплавлении со щелочами или с карбонатами с образованием ниобатов и танталатов. Например:



Форма этих солей позволяет считать их производными ниобиевых и танталовых кислот. В чистом виде эти кислоты получить нельзя, поэтому их скорее можно рассматривать как оксиды, имеющие связь с молекулами воды. Например, мета-форма — это  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а орто-форма —  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Оксид ниобия(V)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  реагирует с сильными кислотами с образованием соответствующих оксисолей. Например:



Оксид тантала(V)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , в отличие от оксида ниобия(V)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , не растворяется ни в хлороводородной, ни в азотной кислотах.

**Галогенпроизводные** *d*-металлов группы 5 образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ и при реакциях с кислотами. При этом атомы ниобия и тантала проявляют высшую степень окисления, образуя  $\text{E}\text{Hal}_5$ . Пять непарных электронов образуют пять гибридных орбиталей по осям тригональной бипирамиды. Атомы, например, ниобия в пентафториде обладают положительным потенциалом за счет смещения электронной плотности химической связи к фтору и становятся акцепторами при образовании комплексных соединений:



Координационное число 7 характерно для ниобия и тантала. Ванадий не дает хлоридов высшей степени окисления, образуя  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{VCl}_3$  и  $\text{VCl}_4$ . Эти соединения можно рассматривать как образованные полярными ковалентными связями. При температуре  $300^\circ\text{C}$  образуется пентафторид ванадия  $\text{VF}_5$ .

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какими способами получают металлические ванадий, ниобий и тантал?
2. Назовите способы, которыми обычно переводят ванадий, ниобий и тантал в растворы. Какие вещества образуются при этом? Приведите примеры соответствующих реакций.

3. Напишите формулы всех оксидов ванадия и охарактеризуйте их свойства. Приведите примеры уравнений соответствующих реакций.
4. Какие комплексные ионы могут образоваться при растворении оксидов ванадия(II) и (III) в кислотах-неокислителях? Приведите уравнения соответствующих реакций. Какой из этих ионов является более сильным восстановителем?
5. Приведите примеры уравнений реакций растворения оксида ванадия(V) в кислотах и щелочах.
6. Чем различаются высшие оксиды ванадия, ниобия и тантала по отношению к водным растворам кислот и щелочей? Какими способами можно перевести в раствор  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ?
7. Устойчивы ли соединения ванадия со степенью окисления +4? Какие химические свойства они, в основном, проявляют в реакциях?
8. Опишите изменение кислотно-основных свойств соединений ванадия при повышении степени его окисления от +2 до +5. Приведите соответствующие примеры. Отличаются ли от них свойства соединений ниобия и тантала в соответствующих степенях окисления?

### Примеры решения задач

1. Сколько неспаренных электронов и свободных орбиталей имеется в невозбужденном атоме ванадия(V)? Чему равен суммарный спин электронов этого атома?

*Решение.* Элемент ванадий имеет следующую электронную конфигурацию:  ${}_{23}\text{V } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Согласно правилу Гунда, в пределах  $3d$ -подуровня электроны должны располагаться таким образом, чтобы их спин был максимальным, т.е. должно быть как можно больше неспаренных электронов. В графическом виде электронную конфигурацию  $3d$ -подуровня атома ванадия, содержащего пять  $d$ -орбиталей, можно представить следующим образом:

3d				
↑	↑	↑		

Таким образом, на  $3d$ -подуровне атома ванадия находятся три неспаренных электрона, а их суммарный спин равен  $3 \cdot 1/2 = 3/2$  или 1,5. В атоме ванадия имеются две вакантные орбитали.

2. Из каких минералов получают металлы группы 5?

*Решение.* Главное месторождение ванадия (минерал патронит) находится в Перу (сульфид ванадия). При обжиге патронита получают концентраты с очень высоким содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  — до 20—30%. Поставщиками ванадиевого сырья являются Казахстан, Киргизия, Красноярский край и уральские месторождения. На долю оксидов ниобия и тантала в минерале колумбит ( $\text{Fe, Mn}$ )  $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$  приходится 80%. Они найдены в последнее время в минералах на Кольском полуострове и на Урале (гора Качканар). Тантал присутствует одновременно с ниобием, что объясняется чрезвычайно близким химическим сходством элементов и почти равными размерами ионов. Они встречаются, главным образом, в виде минералов колумбита  $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$  и танталита  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ , которые всегда находятся в смеси друг другом.

3. Какими свойствами обладают химические элементы группы 5 в степенях окисления 0, +2, +3, +4 и +5?

*Решение.* Химические элементы группы 5 с нулевой степенью окисления атомов являются металлами, а атомы в степенях окисления +2 и +3 проявляют сильнейшие восстановительные свойства. Соединения со степенью окисления атомов +4, напри-



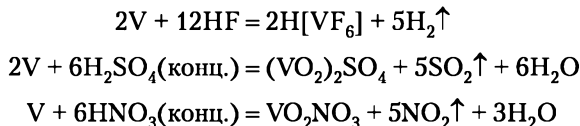
мер  $\text{VO}(\text{OH})_2$  амфотерны, а соединения, содержащие  $\text{Э}^{5+}$ , являются окислителями. При переходе от  ${}_{23}\text{V}$  к  ${}_{73}\text{Ta}$  возрастает устойчивость состояния со степенью окисления +5.

Кислородные соединения с высшей степенью окисления +5 наиболее характерны для элементов группы 5. Высшие оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_5$  обладают кислотными свойствами, а соответствующие им соли содержат  $\text{Э}^{5+}$  в структуре анионов. Высокая степень окисления (+5) достигается только в присутствии окислителей. В кислородных соединениях доминирует ковалентный характер химических связей, что присуще атомам неметаллов. Вклад ионного характера проявляется в реакциях в кислых растворах при переходе от высокой степени окисления к низким степеням, которые стабильны только в восстановительной среде. Термодинамическая устойчивость  $\text{Э}_2\text{O}_5$  возрастает в ряду  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ , что очевидно из приведенных ниже значений энергии Гиббса образования твердых оксидов:

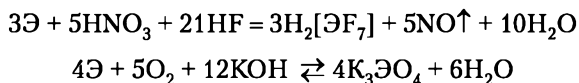
$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$
	-1427	-1776	-1908

4. Докажите, что металлы группы 5 отличаются высокой химической стойкостью.

**Решение.** Ванадий на холоде растворяется только в концентрированных кислотах: плавиковой (фтороводородной), серной, азотной и их смесях, в том числе в «царской водке», ниобий и тантал — только в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ :



Ниобий и тантал устойчивы в крепких кислотах. На них не действуют хлороводородная, серная, хлорная кислоты и даже «царская водка», поскольку их поверхность защищена очень тонкой, но химически стойкой оксидной пленкой. Ниобий и тантал растворяются только в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  с образованием комплексной кислоты и в расплавах щелочей в присутствии кислорода с образованием анионных комплексных солей, где комплексообразователь находится в высшей степени окисления +5:

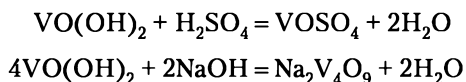


5. Как изменяются кислотный характер, устойчивость оксидов и гидроксидов элементов группы 5 в разных степенях окисления?

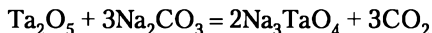
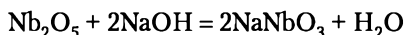
**Решение.** При увеличении степеней окисления от +2 до +5 увеличивается кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов, устойчивость высших степеней окисления растет в ряду  $\text{V} - \text{Nb} - \text{Ta}$ . Для ванадия наиболее устойчива степень окисления +4 (из-за образования специфического иона ванадила  $\text{VO}^{2+}$ ), а для ниобия и тантала — +5. Соединения элементов в низших степенях окисления +2 и +3 характерны в основном для ванадия, но устойчивость их крайне низка.

6. Как проявляются в реакциях амфотерные свойства соединений элементов группы 5?

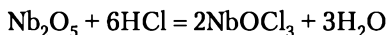
**Решение.**  $\text{VO}(\text{OH})_2$  реагирует как с кислотами, так и со щелочами, т.е. амфотерен:



Оксиды ниобия(V)  $Nb_2O_5$  и тантала(V)  $Ta_2O_5$  проявляют амфотерные свойства, реагируя при сплавлении со щелочами или с карбонатами с образованием ниобатов и танталатов. Например:



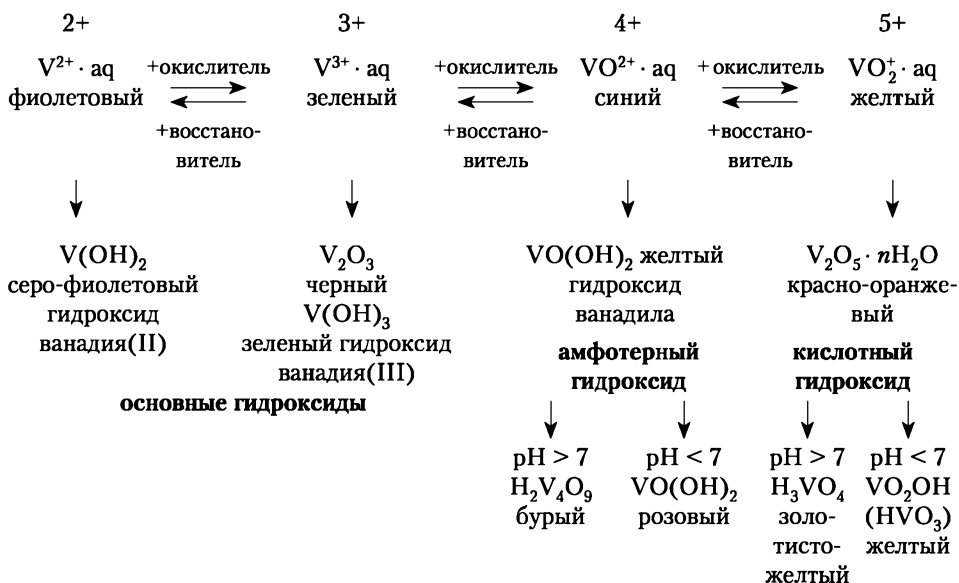
Оксиды ниобия(V)  $Nb_2O_5$  и тантала(V)  $Ta_2O_5$  реагируют с сильными кислотами с образованием соответствующих оксоослей. Например:



7. Как изменяются цветность растворов гидроксидов и солей ванадия в зависимости от степени окисления?

*Решение.* На основании знания зависимости цветности раствора гидроксида и соли ванадия можно качественно определить степень окисления ванадия.

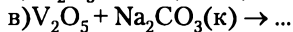
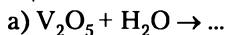
Приведена схема образования и цветности растворов гидроксидов ванадия в зависимости от степени окисления:



### Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите общее обозначение конфигурации валентных электронов в основном и возбужденном состояниях для металлов группы 5. Каковы промышленные источники получения химических элементов группы 5?

2. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести в растворимое состояние оксид ванадия(V) без изменения степени окисления ванадия? Напишите уравнения реакций.



3. Какой из перечисленных ниже оксидов имеет более кислотный характер: а)  $V_2O_5$  или  $VO_2$ ; б)  $V_2O_5$  или  $Nb_2O_5$ ? Дайте аргументированный ответ.

4. Иодид-ион восстанавливает ванадат-ион  $\text{VO}_3^-$  в кислой среде до иона  $\text{V}^{3+}$ . В каком соотношении находятся числа молей окислителя и восстановителя друг к другу, если образуется свободный иод?

5. Какие оксиды образует ванадий и как изменяются их кислотно-основные свойства? Напишите уравнения реакций: а) растворения ванадия в смеси азотной и фтороводородной кислот; б) взаимодействия тантала с расплавом  $\text{KOH}$  в присутствии кислорода. Запишите уравнения в виде полуреакций и в молекулярном виде.

6. Ванадий при сплавлении со щелочью в присутствии кислорода образует ортованадат. Сколько литров кислорода (нормальные условия) необходимо для растворения мольной массы атомов ванадия?

7. Метаванадат натрия окисляет сульфат железа(II) в сернокислой среде с образованием сульфата оксованадия(IV) — ванадила. Чему равна сумма всех коэффициентов в уравнении этой реакции? Напишите уравнение в виде полуреакций и в молекулярном виде.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. В каких из перечисленных ниже кислотах на холоду растворяется ванадий: а)  $\text{HCl}$ ; б) в разбавленной  $\text{HNO}_3$ ; в) в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) в концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; д) в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

1) г, д; 2) б, в; 3) в, г; 4) б, г; 5) в, д.

2. В какой из перечисленных ниже кислот на холоде растворяются ниобий и тантал?

1)  $\text{HCl}$ ; 2) концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; 3) концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4) в «царской водке» (смесь  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ); 5) в смеси  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ .

3. При каких условиях химические элементы группы 5 реагируют с сильными гидроксидами?

1) в разбавленных растворах; 2) в концентрированных растворах; 3) при сплавлении; 4) при сплавлении в присутствии сильных окислителей; 5) при сплавлении в присутствии сильных восстановителей.

4. Какие соединения образуются в результате реакции  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$

а)  $\text{H}_3\text{VO}_4$ ; б)  $\text{NaVO}_3$ ; в)  $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{Na}_2\text{O}$ ?

1) г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются в результате сплавления оксида ниобия(V)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : а)  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$ ; б)  $\text{Nb}_2(\text{CO}_3)_5$ ; в)  $\text{Nb}(\text{HCO}_3)_5$ ; г)  $\text{CO}_2$ ; д)  $\text{CO}$ ?

1) г, д; 2) б, в; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие степени окисления проявляет тантал в своих соединениях: а) +1; б) +2; в) +3; г) +4; д) +5?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) б, в; 5) в, д.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида ванадия(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  с кальцием: а)  $\text{CaO}$ ; б)  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{VO}_2$ ; г)  $\text{VO}$ ; д)  $\text{V}$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) г, д.

**8.** Какие соединения образуются при взаимодействии гептафторниобата калия  $K_2[NbF_7]$  с натрием: а)  $NbF_5$ ; б)  $NbF_4$ ; в)  $Nb$ ; г)  $NaF$ ; д)  $KF$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, д; 5) в, г, д.

**9.** Какие соединения образуются при взаимодействии гептафтортанталата калия  $K_2[TaF_7]$  с серной кислотой  $H_2SO_4$ : а)  $Ta_2(SO_4)_5$ ; б)  $Ta_2O_5$ ; в)  $K_2SO_4$ ; г)  $HF$ ; д)  $KF$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) а, в, д.

**10.** Какие соединения образуются при взаимодействии хлорида тантала(IV)  $TaCl_4$  с водой: а)  $Ta_2(OH)_2Cl_2$ ; б)  $Ta(OH)_5$ ; в)  $TaCl_3$ ; г)  $HCl$ ; д)  $H_2$ ?

1) а, г, д; 2) б, д; 3) а, г; 4) б, в, г; 5) в.

## Глава 16

### ГРУППА 6: ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ, СИБОРГИЙ

У этой группы химических элементов наблюдаются некоторые отклонения от общей электронной структуры атомов  $d^4s^2$ . Валентный электронный уровень атомов хрома и молибдена отвечает формуле  $(n - 1)d^5ns^1$ , т.е. у хрома  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ ; электронная конфигурация валентных электронов атома вольфрама  $5d^46s^2$ , а сиборгия —  $6d^47s^2$ . Валентные электроны двух первых элементов группы проскакивают с  $s$ -подуровня на  $d$ -подуровень в силу их близкого энергетического состояния, образуя электронную конфигурацию повышенной устойчивости. У нейтрального атома вольфрама электроны, находящиеся на  $6s$ -подуровне, не распариваются из-за повышенной устойчивости этой пары. Иногда эти электроны называют «инертной парой». Все элементы этой группы, имея на внешнем электронном  $s$ -подуровне 1–2 электрона, обладают свойствами металлов, не принимают электронов, не реагируют с водородом. Наличие шести электронов на  $d$ - и  $s$ -подуровнях создает разные степени окисления атомов: от +2 до +6. В ряду  $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$  увеличивается тенденция к образованию устойчивых соединений с высшей степенью окисления +6, а с низшей — уменьшается. Термодинамическая стабильность этих состояний зависит от кислотности среды (в кислой среде у вольфрама +6, у хрома +3). Близок к ним по химическим свойствам уран  $\text{U}$  ( $Z = 92$ ), относящийся к актинидам.

#### Нахождение в природе

Группа 6 является четной. Ее элементы более распространены в природе, нежели соседние элементы групп 5 и 7.

Среднее содержание хрома в земной коре (кларк) составляет  $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ . Он образует массивные и вкрапленные руды в ультраосновных горных породах. В основных породах содержание хрома достигает  $2 \cdot 10^{-2}\%$ , в кислых —  $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ , в осадочных породах (песчаниках) —  $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ , глинистых сланцах —  $9 \cdot 10^{-3}\%$ . Содержание хрома в морской воде —  $0,00005 \text{ мг/л}$ . Известно свыше 20 минералов хрома. Промышленное значение имеют только хромшпинелиды (до 54%  $\text{Cr}$ ) переменного состава с общей формулой  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ . Хромовая руда носит название хромитов или хромистого железняка (потому, что почти всегда содержит железо). Залежи хромовых руд есть во многих местах. Одно из самых больших месторождений находится в Казахстане, в районе Актюбинска. Значительные запасы хромовых руд есть и на Урале. В нашей стране есть уникальное месторождение природно-легированных железных руд, богатых хромом и никелем. Оно находится в оренбургских степях. На базе этого месторож-

дения построен и работает Орско-Халиловский металлургический комбинат. Большими запасами хромитов располагают Куба, многие страны Азии и Африки.

Молибден — типичный редкий элемент, его содержание в земной коре  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ . Общее число минералов молибдена равно 15. В магматических процессах молибден связан преимущественно с кислой магмой, с гранитоидами. В мантии молибдена мало, в ультраосновных породах лишь  $2 \cdot 10^{-5}\%$ . Накопление молибдена связано с глубинными горячими водами, из которых он осаждается в форме молибденита  $\text{MoS}_2$  (главный промышленный минерал молибдена), образуя гидротермальные месторождения. Важнейшим осадителем молибдена из вод служит  $\text{H}_2\text{S}$ .

Концентрация молибдена в рудах незначительна. Эксплуатируются руды, содержащие десятые и даже сотые доли процента молибдена. Различают несколько видов молибденовых руд:

- 1) простые кварцево-молибденовые руды, в которых молибденит залегает в кварцевых жилах;
- 2) кварцево-молибдено-вольфрамитовые руды, содержащие наряду с молибденитом вольфрамит;
- 3) скарновые руды — в рудах этого типа молибденит часто с шеелитом и некоторыми сульфидами (пирит, халькопирит) залегают в кварцевых жилах, заполняющих трещины в скарнах (окремененных известняках);
- 4) медно-молибденовые руды, в которых молибденит сочетается с сульфидами меди и железа — это наиболее важный источник получения молибдена.

Более 60% запасов молибдена и около 70% его добычи приходится на медно-молибден-порфиновые месторождения. Из них молибден добывается попутно с медью. В России разведано десять месторождений молибдена, семь из которых промышленно осваиваются. Медно-молибден-порфиновые месторождения есть в Сибири: крупнейшее в стране Сорское месторождение в Хакасии, уникальные по своим минералого-физическим и технологическим свойствам Жирекенское и Бугдаинское месторождения в Восточном Забайкалье, Ореkitканское — в Бурятии. Разведаны также месторождения Агаскырское (Хакассия) и Лабаш в Беломорском районе Карелии. Помимо молибденовых руд, источником молибдена служат также некоторые молибденосодержащие медные и медно-свинцово-цинковые руды.

Вольфрам — довольно редкий элемент, его кларк составляет  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  (57-е место среди химических элементов). Вольфрам встречается, главным образом, в виде вольфрамов железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Наиболее распространенный минерал — вольфрамит — представляет собой твердый раствор вольфрамов железа и марганца  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ . Это тяжелые твердые кристаллы цвета от коричневого до черного, в зависимости от того, какой элемент преобладает в их составе. Если больше марганца ( $\text{Mn} : \text{Fe} > 4 : 1$ ), то кристаллы черные, если же преобладает железо ( $\text{Fe} : \text{Mn} > 4 : 1$ ) — коричневые. Из других минералов вольфрама промышленное значение имеет шеелит — вольфрамат кальция  $\text{CaWO}_4$ . Он образует блестящие, как

стекло, кристаллы светло-желтого, иногда почти белого цвета. Шеелит обладает способностью к люминесценции. Если его осветить ультрафиолетовыми лучами, он флуоресцирует в темноте ярко-синим цветом. Это свойство шеелита, используемое в геологической разведке, служит поисковым признаком, позволяющим обнаружить залежи минерала.

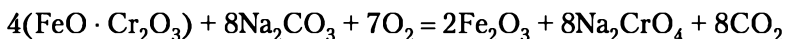
Как правило, месторождения вольфрамовых руд связаны с областями распространения гранитов. Крупные кристаллы вольфрамита или шеелита — большая редкость. Обычно минералы лишь вкраплены в древние гранитные породы. Средняя концентрация вольфрама в них всего 1–2%, поэтому извлекать его довольно трудно. Всего известно около 15 собственных минералов вольфрама. Среди них расоит и штольцит, представляющие собой две различные кристаллические модификации вольфрамата свинца  $PbWO_4$ . Единственный неоксидный минерал вольфрама — тунгстенит  $WS_2$ , основные запасы которого сосредоточены в США. Обычно содержание вольфрама в разрабатываемых месторождениях лежит в пределах от 0,3 до 1,0%  $WO_3$ .

Мировые запасы вольфрамовых руд оцениваются в  $2,9 \cdot 10^6$  т в пересчете на металл. Наибольшими запасами обладает Китай ( $1,8 \cdot 10^6$  т), второе место делят Канада и Россия ( $2,6 \cdot 10^5$  и  $2,5 \cdot 10^5$  т соответственно). На четвертом месте находятся США ( $1,4 \cdot 10^5$  т), однако сейчас почти все американские месторождения законсервированы.

**Простые вещества. Получение.** Как металлы хром, молибден и вольфрам сероватого цвета, они имеют металлический блеск, высокие температуры плавления и кипения. В ряду стандартных электродных потенциалов эти элементы стоят до водорода. Окислительно-восстановительный потенциал ( $E^0$ ) у хрома максимален. Он легче переходит в растворы как более активный металл.

**Хром** ( $Z = 24$ ) представляет собой твердый, пластичный, довольно тяжелый, ковкий металл серо-стального цвета. Известно 24 изотопа хрома с массовыми числами от 42 до 66 а. е. м. Изотопы  $^{52}Cr$ ,  $^{53}Cr$  и  $^{54}Cr$  являются стабильными. Из искусственных радиоактивных изотопов наиболее важен  $^{51}Cr$  (период полураспада  $T_{1/2} = 27,8$  сут.), который применяется как изотопный индикатор. Основные степени окисления хрома: +2, +3 и +6, реже +4, +5 и +1.

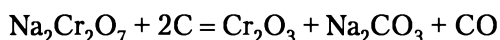
При получении хрома первой задачей является выделение его оксида(III). Для этого пользуются обычно следующими схемами процессов. Хромистый железняк сплавляют с содой в присутствии кислорода:



Затем выделенный из сплава  $Na_2CrO_4$  переводят в  $Na_2Cr_2O_7$  по следующей схеме:

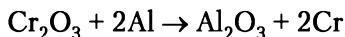


а последний восстанавливают до  $Cr_2O_3$  углем:



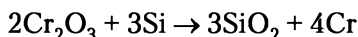


Металлический хром получают из оксида хрома(III) алюмотермическим способом при нагревании до 500—600°C по следующей схеме:



Хром, полученный этим способом, содержит десятые доли процента алюминия и железа, а кремния, углерода и серы — сотые доли процента.

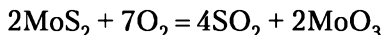
Используют также силикотермический способ получения технически чистого хрома. В этом случае хром из оксида восстанавливается кремнием по реакции



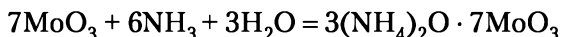
Эта реакция проводится в дуговых печах. Для связывания кремнезема в шихту добавляют известняк. Чистота силикотермического хрома примерно такая же, как и алюмотермического, хотя, разумеется, содержание в нем кремния несколько выше, а алюминия несколько ниже. Для получения хрома пытались применить и другие восстановители — углерод, водород, магний. Однако эти способы не получили широкого распространения.

Хром высокой степени чистоты (примерно 99,8%) получают либо электролизом концентрированных водных растворов  $\text{CrO}_3$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , либо электролизом сульфата хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . При этом хром выделяется на катоде из алюминия или нержавеющей стали. Полная очистка от примесей достигается обработкой хрома особо чистым водородом при высокой температуре (1500—1700°C). Возможно также получение чистого хрома электролизом расплавов  $\text{CrF}_3$  или  $\text{CrCl}_3$  в смеси с фторидами натрия, калия, кальция при температуре около 900°C в атмосфере аргона.

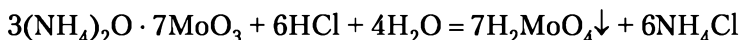
**Молибден** ( $Z = 42$ ) — светло-серый тугоплавкий металл. Известен 31 изотоп молибдена с массовыми числами от 83 до 113 а. е. м. Из них стабильные:  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{94}\text{Mo}$  —  $^{98}\text{Mo}$ . Основным сырьем для производства молибдена, его сплавов и соединений служат стандартные молибденитовые концентраты, содержащие 47—50% Mo, 28—32% S, 1—9%  $\text{SiO}_2$  и примеси других элементов. Концентрат подвергают окислительному обжигу при 570—600°C в многоподовых печах или печах кипящего слоя. Продукт обжига — огарок содержит  $\text{MoO}_3$ , загрязненный примесями:



Чистый  $\text{MoO}_3$ , необходимый для производства металлического молибдена, получают из огарка двумя путями: возгонкой при 950—1100°C и химическим методом. Химический метод состоит из нескольких стадий. Сначала огарок выщелачивают 40%-ной аммиачной водой, переводя молибден в раствор в виде парамолибдата аммония ( $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ):

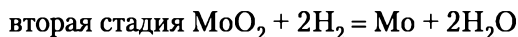
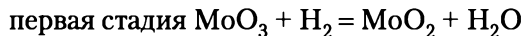


После очистки раствора от примесей Cu, Fe осуществляют его подкисление хлороводородной кислотой, при этом в осадок выпадает молибденовая кислота:



прокаливанием которой в муфельных печах с вращающейся трубой при 450—500°C получают чистый  $\text{MoO}_3$ , содержащий не более 0,05% примесей.

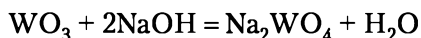
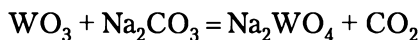
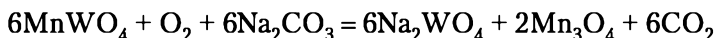
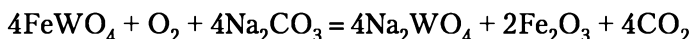
Металлический молибден может быть получен в виде порошка восстановлением  $\text{MoO}_3$  в токе сухого водорода, углеродом и углеродсодержащими газами, а также металлотермическими методами с использованием алюминия и кремния. Промышленный способ производства чистого порошкообразного молибдена, превращаемого затем в металл, состоит в восстановлении  $\text{MoO}_3$  водородом. Процесс ведут в трубчатых печах в две стадии: первая при 550—700°C, вторая — при 900—1000°C:



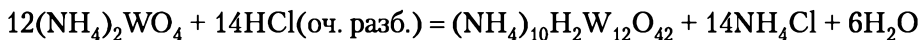
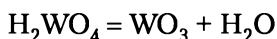
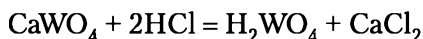
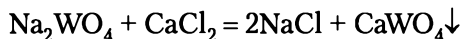
После восстановления порошки молибдена содержат примерно 0,25—0,3% кислорода. Молибденовый порошок превращают в компактный металл методом порошковой металлургии или методом плавки. В первом случае получают сравнительно небольшие заготовки. Порошок молибдена прессуют в стальных пресс-формах под давлением 200—300 Мн/м<sup>2</sup> (2000—3000 кгс/см<sup>2</sup>). После предварительного спекания (при 1000—1200°C) в атмосфере водорода заготовки (штабики) подвергают высокотемпературному спеканию при 2200—2400°C. Спеченный штабик обрабатывают давлением (ковка, протяжка, прокатка). Более крупные спеченные заготовки (100—200 кг) получают при гидростатическом прессовании в эластичных оболочках. Заготовки в 500—2000 кг производят дуговой плавкой в печах с охлаждаемым медным тиглем и расходуемым электродом, которым служит пакет спеченных штабиков. Кроме того, используют электронно-лучевую плавку молибдена.

**Вольфрам** ( $Z = 74$ ) — тугоплавкий металл светло-серого цвета. Известно 33 изотопа вольфрама с массовыми числами от 158 до 190 а. е. м. В природе обнаружено пять изотопов, три из которых являются стабильными. Наиболее характерна степень окисления +6. Известны соединения со степенями окисления вольфрама +5, +4, +3, +2 и 0.

Первичная руда вольфрамит, представляющая собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , содержит около 0,5% оксида вольфрама. После флотации и отделения немагнитных компонентов остается порода, содержащая порядка 70%  $\text{WO}_3$ . Затем обогащенная руда (и окисленный лом вольфрама) выщелачиваются с помощью карбоната или гидроксида натрия:



Полученный раствор освобождается от механических примесей, а затем подвергается переработке. Первоначально осаждается вольфрамат кальция с последующим его разложением соляной кислотой и растворением образовавшегося  $\text{WO}_3$  в водном аммиаке.



Иногда очистку первичного вольфрамата натрия осуществляют с помощью ионообменных смол. Другим способом выделения вольфрама из обогащенной руды является обработка хлором или хлороводородом. Этот метод основан на относительно низкой температуре кипения хлоридов и оксохлоридов вольфрама ( $300^\circ\text{C}$ ). Способ применяется для получения особо чистого вольфрама.

**Сиборгий** ( $Z = 106$ ) — металл. По-видимому, находится в твердом состоянии при  $298\text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. Получено несколько изотопов сиборгия, различающихся периодом полураспада. Элемент получен искусственно, в природе не существует и практического значения не имеет.

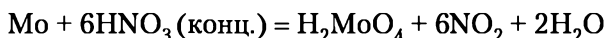
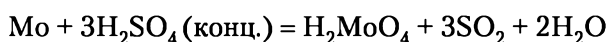
#### Химические свойства

В обычных условиях все три металла группы 6 заметно взаимодействуют лишь со фтором, но при достаточном нагревании более или менее энергично соединяются и с другими типичными неметаллами. Общим для них является отсутствие химического взаимодействия с водородом.

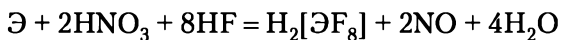
При переходе в группе сверху вниз ( $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ ) химическая активность металлов уменьшается. Особенно наглядно сказывается это на их отношении к кислотам.

Хром растворим в разбавленных  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием солей  $\text{Cr}^{3+}$ . В холодных концентрированных азотной и серной кислотах хром пассивируется (и не растворяется). Это объясняется наличием на его поверхности защитной оксидной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которая при действии этих кислот-окислителей упрочняется. Однако при сильном нагревании хром растворяется в вышеприведенных кислотах.

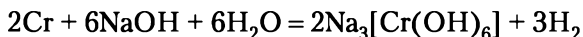
На молибден разбавленные и концентрированные кислоты при обычной температуре не действуют. Однако этот металл при сильном нагревании взаимодействует с концентрированными серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислотами с образованием осадка молибденовой кислоты и выделением  $\text{SO}_2$  или  $\text{NO}_2$ :



Вольфрам весьма устойчив по отношению ко всем обычным кислотам и их смесям, кроме смеси фтороводородной (плавиковой) HF и азотной HNO<sub>3</sub> кислот. Последние способны растворять все элементы группы 6:



Растворы щелочей на элементы группы 6 практически не действуют. Однако расплавы щелочей в присутствии паров воды и отсутствии воздуха очень медленно реагируют с хромом с выделением H<sub>2</sub>:



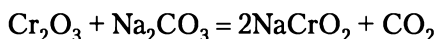
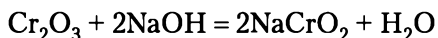
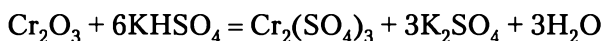
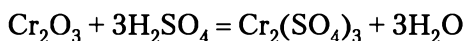
Они интенсивно окисляются расплавленными щелочами в присутствии окислителей с образованием солей высших кислот — молибденовой и вольфрамовой, а именно — молибдатов и вольфраматов:



Свойства оксидов и соответствующих гидроксидов элементов группы 6 изменяются от основных до кислотных в зависимости от степени окисления металла. Хром образует пять оксидов: CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, в которых имеет соответственно степени окисления +2, +3, +4, +5, +6, но оксиды хрома со степенями окисления +4 и +5 неустойчивы. Молибден образует ряд оксидов со степенями окисления в них молибдена от +2 до +6, а вольфрам — от +4 до +6.

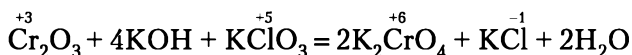
Кислородные соединения хрома в степени окисления +2 (оксид хрома(II) CrO и гидроксид хрома(II) Cr(OH)<sub>2</sub>) имеют основной характер, реагируют с кислотами и кислотными оксидами. Являются сильными восстановителями.

**Оксид хрома(III) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** проявляет амфотерные свойства. При взаимодействии Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кислотами, кислыми солями, щелочами и содой получают соединения хрома со степенью окисления +3:



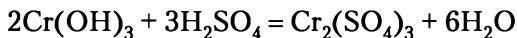
При сплавлении с оксидами или карбонатами металлов образуются соли, называемые *хромитами*. В приведенных выше примерах это хромит натрия — NaCrO<sub>2</sub>.

При сплавлении Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со смесью щелочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления +6:

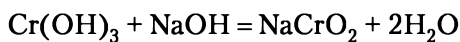


В данном примере получается соединение, называемое хроматом калия — K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

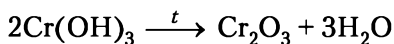
**Гидроксид хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$**  обладает амфотерными свойствами, растворяется как в кислотах (ведет себя как основание) с образованием солей хрома(III), так и в щелочах (ведет себя как кислота) с образованием хромитов, имеющих анион  $\text{CrO}_2^-$ :



или при сплавлении:

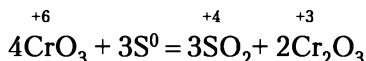


Хромитами с общей формулой  $\text{Me}^{\text{I}}\text{CrO}_2$  называются соли *хромистой кислоты*  $\text{HCrO}_2$ . При прокаливании гидроксида хрома(III) образуется оксид хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :

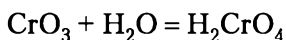


Все соединения хрома(II) и хрома(III) являются сильными восстановителями.

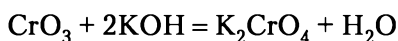
**Оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$**  (хромовый ангидрид) обладает кислотными свойствами и является сильным окислителем:



При растворении  $\text{CrO}_3$  в воде образуется хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ :

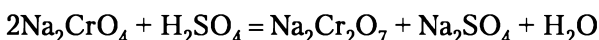


Как кислотный оксид  $\text{CrO}_3$ , реагируя со щелочами, образует желтые хроматы  $\text{CrO}_4^{2-}$ :

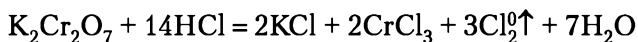


Кислоты хрома, отвечающие его степени окисления +6 и различающиеся соотношением числа молекул  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , существуют только в виде растворов. Подкисление раствора или увеличение в нем содержания  $\text{CrO}_3$  приводит к образованию кислот общей формулы  $n\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $n = 2, 3, 4$ ; это, соответственно, ди-, три- и тетрахромовые кислоты. Самая сильная из них — *дихромовая*, т.е.  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (существует только в растворах). Хромовые кислоты и их соли — сильные окислители.

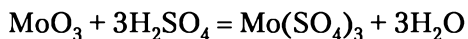
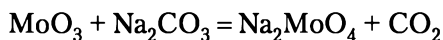
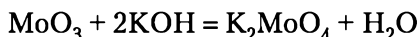
Хроматы — соли хромовых кислот. Соли *монохромовой кислоты*  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  называют монохроматами (хроматами) общей формулы  $\text{Me}_2\text{CrO}_4$ , соли *дихромовой кислоты*  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  называют дихроматами —  $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Монохроматы обычно окрашены в желтый цвет. Они устойчивы только в щелочной среде, а при подкислении превращаются в оранжево-красные дихроматы:



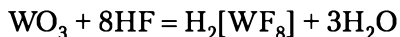
Все дихроматы и хроматы — сильные окислители. Например, при нагревании дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  окисляет хлороводородную (соляную) кислоту до свободного хлора:



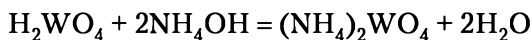
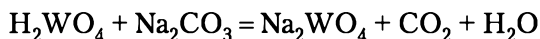
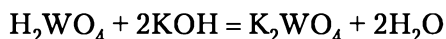
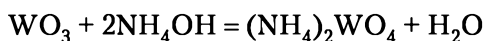
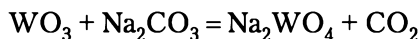
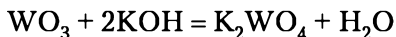
**Оксид молибдена(VI)  $MoO_3$**  растворяется в избытке растворов щелочей или карбонатов щелочных металлов, образуя молибдаты, реагирует с минеральными кислотами, т.е. проявляет амфотерные свойства:



**Оксид вольфрама(VI)  $WO_3$**  практически нерастворим в минеральных кислотах, за исключением фтороводородной (плавиковой) кислоты  $HF$  с образованием октафторовольфрамовой(VI) кислоты (вольфрамофтористоводородной)  $H_2[WF_8]$ :



Гидрат  $WO_3$  называется *вольфрамовой кислотой*  $H_2WO_4$ . С растворами щелочей и карбонатами, например  $Na_2CO_3$ , а также с аммиаком  $NH_3$  (при нагревании) оксид вольфрама(VI)  $WO_3$  и вольфрамовая кислота  $H_2WO_4$  взаимодействуют с образованием *вольфрамов*:



Кроме кислородных соединений, для элементов группы 6 характерно образование галогенидов (для хрома со степенью окисления +3, для молибдена +6, +5, +4 и +3, для вольфрама +6). При высоких температурах элементы группы 6 взаимодействуют с серой, углем, азотом, кремнием, бором, фосфором и другими неметаллами, давая соответствующие соединения, например сульфиды  $Cr_2S_3$ ,  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ; карбиды  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$ ; нитриды  $\bar{Э}N$  или  $\bar{Э}_2N$ ; силициды  $CrSi$  и т.д.

### Вопросы и задания для самоконтроля

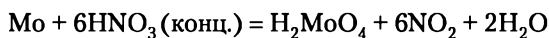
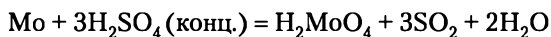
1. Каковы общие принципы промышленного получения металлических хрома, молибдена и вольфрама? Как получают чистые металлы группы 6?

2. В чем заключается различие между хромом, молибденом и вольфрамом по отношению к агрессивным средам? В чем причины этого различия?
3. Какие оксиды образуют хром, молибден и вольфрам при сгорании в кислороде?
4. Какими способами можно перевести оксид хрома(III) в раствор?
5. Какой из оксидов —  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$  — растворяется в воде, разлагается при нагревании и является сильным окислителем?
6. Какие оксиды получают при термическом разложении дихромата аммония и вольфрамата аммония? Напишите уравнения этих реакций и укажите, в чем заключается причина различного их протекания.
7. Приведите экспериментальные факты, позволяющие говорить о некоторой амфотерности гидроксидов молибдена и вольфрама в высшей степени окисления.
8. Какие из кислот —  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  или  $\text{H}_2\text{WO}_4$  — существуют в свободном состоянии или только в растворах?
9. Дайте аргументированное объяснение, почему двуххромовая кислота является более сильной в растворе, чем хромовая.
10. Какими способами можно получить производные хрома(II)? Какие выводы о свойствах этих производных можно при этом сделать?
11. Как хлорид хрома(II)  $\text{CrCl}_2$  ведет себя в водном растворе, а оксид хрома(II)  $\text{CrO}$  — при умеренном нагревании? Как оксид хрома(II)  $\text{CrO}$  взаимодействует с кислотами?
12. Какие из элементов группы 6, находящиеся в степени окисления +6, восстанавливаются только при действии таких сильных восстановителей, как водород в момент выделения?

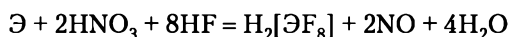
### Примеры решения задач

1. Как изменяется химическая активность простых веществ при переходе в группе сверху вниз ( $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ )?

**Решение.** При переходе в группе сверху вниз ( $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ ) уменьшается химическая активность металлов. Особенно наглядно сказывается это на их отношении к кислотам. Хром растворим в разбавленных  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием солей с  $\text{Cr}^{3+}$ . В холодных концентрированных азотной и серной кислотах хром как металл *пассивируется* образованием на поверхности защитной оксидной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При сильном нагревании хром растворяется в вышеприведенных кислотах. На молибден разбавленные и концентрированные кислоты при обычной температуре не действуют. Однако при сильном нагревании он взаимодействует с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) и  $\text{HNO}_3$  с образованием в виде осадка молибденовой кислоты с выделением газообразных оксидов(IV)  $\text{SO}_2$  или  $\text{NO}_2$ :



Вольфрам устойчив по отношению ко всем обычным кислотам и их смесям, кроме смеси фтороводородной (плавиковой)  $\text{HF}$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислот. Последние способны растворять все элементы группы 6 с образованием комплексных кислот:

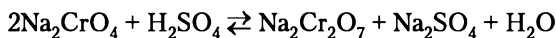


2. Какие вещества образуют хроматы и дихроматы в зависимости от pH раствора соли?

**Решение.** Соли монокромовой кислоты  $\text{Э}_2\text{CrO}_4$  называют монокроматами или хроматами с общей формулой  $\text{Me}_2\text{CrO}_4$ . Соли дихромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на-



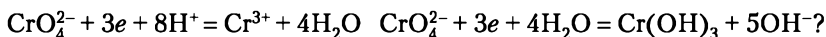
зывают дихроматами —  $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Хроматы устойчивы только в щелочной среде, а при подкислении они превращаются в дихроматы, что визуально проявляется в окраске раствора:



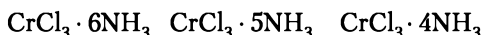
Реакция обратима в зависимости от кислотности среды.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите конфигурацию валентных электронов в основном и возбужденном состояниях для металлов группы 6. Какие электроны являются валентными?
2. Какая электронная формула внешнего ( $n$ ) и предвнешнего ( $(n-1)d$ ) энергетических уровней соответствует строению атома хрома в невозбужденном состоянии?
3. В какой реакции среды анион  $\text{CrO}_4^{2-}$  проявляет более сильно выраженные окислительные свойства и чем это можно объяснить:



4. Каково строение аниона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ? Приведите пример уравнения с реакцией его образования.
5. Сколько молей металла вольфрама образуется в процессе гидрирования моля оксида вольфрама(VI)? Вычислите в граммах.
6. Составьте координационные формулы комплексных соединений хрома(III), координационное число которого равно 6, и напишите уравнения для констант нестойкости.



Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

7. Каковы общие принципы промышленного получения металлических хрома, молибдена и вольфрама? Из чего и как получают чистые металлы группы 6?
  8. Какой из оксидов:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$  является более сильным окислителем? Приведите уравнения реакции.
  9. Что произойдет, если на раствор дихромата калия подействовать растворами:  
а) концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании; б) нитритом натрия в кислой среде; г) хлоридом олова(II) в кислой среде?
  10. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов элементов четвертого периода Периодической системы химических элементов: ванадия, хрома и марганца?
  11. Сульфат хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  в щелочной среде окислен хлором. Сколько молей щелочи необходимо для связывания всех продуктов реакции?
- Дополнительно задачи см. в работе [1].

### Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие металлы группы 6 не реагируют при комнатной температуре с разбавленными серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хлороводородной кислотами?  
1) Только хром; 2) только молибден; 3) только вольфрам; 4) хром, молибден и вольфрам; 5) молибден и вольфрам.

2. Какие соединения образуются в результате реакции растворения молибдена в смеси азотной  $\text{HNO}_3$  и фтороводородной (плавиковой)  $\text{HF}$  кислот: а)  $\text{MoF}_4$ ; б)  $\text{H}_2[\text{MoF}_8]$ ; в)  $\text{NO}$ ; г)  $\text{NO}_2$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

3. Какие соединения образуются при сплавлении хрома с гидроксидом калия  $\text{KOH}$  в присутствии паров воды и отсутствии воздуха: а)  $\text{H}_2$ ; б)  $\text{K}_3\text{CrO}_3$ ; в)  $\text{KCrO}_2$ ; г)  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ; д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

1) а, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

4. Какие соединения образуются при сплавлении вольфрама с гидроксидом калия  $\text{KOH}$  в присутствии окислителя нитрата калия  $\text{KNO}_3$ : а)  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ; б)  $\text{WO}_3$ ; в)  $\text{KNO}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{WO}_2$ ?

1) а, в, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются при сплавлении оксида хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с гидроксидом калия  $\text{KOH}$ : а)  $\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; в)  $\text{KCrO}_2$ ; г)  $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ ; д)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ?

1) г, д; 2) а, в; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между сульфатом хрома(III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ ): а)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; г)  $\text{KCrO}_2$ ; д)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) в, д.

7. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в результате окислительно-восстановительной реакции между дихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сульфатом железа(II)  $\text{FeSO}_4$  в кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )?

1)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 3)  $\text{CrSO}_4$ ; 4)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 5)  $\text{H}_2\text{O}$ .

8. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при добавлении раствора щелочи к раствору дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?

1) Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 2) хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ; 3) гидроксид хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; 4) оксид хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 5) оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$ .

9. Какие соединения образуются при термическом разложении вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$ : а)  $\text{W}$ ; б)  $\text{W}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{WO}_3$ ; г)  $\text{H}_2$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

10. Какими из перечисленных ниже способами может быть получен сульфид молибдена(IV)  $\text{MoS}_2$ : а) при прокаливании молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  в присутствии серы; б) при нагревании стехиометрических количеств простых веществ; в) разложением тиомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  в инертной атмосфере; г) при добавлении к оксиду молибдена(VI)  $\text{MoO}_3$  концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; д) нагреванием оксида молибдена(VI)  $\text{MoO}_3$  в атмосфере сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ ?

1) а, г, д; 2) б, д; 3) а, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

## Глава 17

### ГРУППА 7: МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ, БОРИЙ

Валентные электроны химических элементов группы 7 располагаются на  $ns$ - и  $(n - 1)d$ -подуровнях. Электронная конфигурация их внешних оболочек  $(n - 1)d^5ns^2$ . Таким образом, элементы группы 7 имеют наполовину заполненный  $d$ -подуровень, что является устойчивой электронной конфигурацией. Степень окисления +2, соответствующая потере двух  $s$ -электронов, характерна только для марганца. Для других элементов данной группы наиболее устойчивой является высшая степень окисления +7. В этой степени окисления высший оксид марганца  $Mn_2O_7$  неустойчив. Все элементы группы 7 представляют собой серебристо-белые, тугоплавкие металлы.

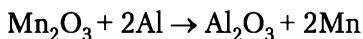
Технеций и борий получены искусственно и в природе не встречаются.

#### Нахождение в природе

**Марганец** является довольно распространенным химическим элементом, его содержание в земной коре определяется в  $8 \cdot 10^{-2}\%$ . Он активен и встречается только в виде соединений: пиролюзит  $MnO_2$ , браунит  $Mn_2O_3$ , гаусманит  $Mn_3O_4$ , марганцовый шпат (родохрозит)  $MnCO_3$ , родонит  $MnSiO_3$ , марганцевой блеск  $MnS$ . Марганец часто сопутствует железу в его соединениях. Чистый марганец получают электролизом  $MnSO_4$  в щелочной среде с  $pH$  8–8,5 в присутствии  $(NH_4)_2SO_4$ . Выделяющийся на катоде марганец значительно насыщен водородом и для его дальнейшего использования требуется вакуумный переплав. Свободный марганец можно получить алюмотермическим способом из  $MnO_2$ , восстановленного предварительно до  $Mn_3O_4$ . В противном случае реакция протекает слишком бурно.

**Марганец как простое вещество.** Химически марганец достаточно активен. Он энергично взаимодействует с галогенами, образуя соли  $MnHal_2$  ( $Hal = F, Cl, Br, I$ ) и, кроме дифторида, — трифторид. При нагревании энергично реагирует с неметаллами, образуя сульфиды, селениды, нитриды, неформального состава карбиды и т.д.

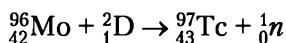
При окислении на воздухе он пассивируется. Его поверхность покрывается плотной оксидной пленкой ( $Mn_2O_3$ ), которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Пленка снимается алюмотермически:



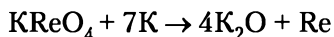
Наиболее часто марганец присутствует в сплаве в виде ферромарганца, содержащего до 80% марганца и получающегося совместным восстановлением оксидов марганца и железа. Восстановление ведут в доменных печах

или в печах с электродуговым подогревом. Доменный ферромарганец содержит до 6% углерода. Ферромарганец используется в черной металлургии для раскисления сталей, для извлечения из них серы (десульфатор) и для легирования специальных сталей. Особенно тверда и изнosoустойчива сталь Г12 (сталь Гарфильда), из которой делают бандажи колес дорожных машин, камнедробилки, шары для мельниц и т. д. Марганец повышает твердость сплавов, увеличивая их твердость и прочность. В цветной металлургии известны марганцевые бронзы, содержащие до 20% марганца и не уступающие по прочности стали. Сталь специального назначения мanganин (12% марганца, 3% никеля) обладает высоким электрическим сопротивлением и т.д.

**Технеций** ( $Z = 43$ ) в природе не найден, его получают искусственно по ядерной реакции:



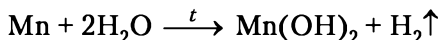
**Рений** ( $Z = 75$ ) — типичный рассеянный элемент. Его содержание в земной коре не превышает  $10^{-7}$ — $10^{-8}\%$  мас., т.е. в 5 раз меньше золота, в 100 раз меньше серебра, в 1000 раз меньше вольфрама и в 900 тыс. раз меньше марганца. В настоящее время его получают в относительно больших количествах, так как свойства этого металла очень ценны для техники. Он имел бы гораздо более широкое применение, если бы был более доступен. Выделяют его из перренатов  $\text{KReO}_4$  вытеснением металлическим калием:



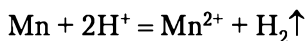
Полученный порошок обрабатывают методами порошковой металлургии в атмосфере инертных (благородных) газов.

#### Химические свойства

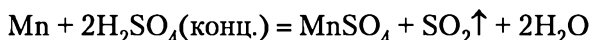
С холодной водой марганец реагирует очень медленно, но при нагревании скорость реакции значительно возрастает, образуется  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и выделяется водород:



В ряду напряжений марганец располагается до водорода. Он довольно активно взаимодействует с разбавленными хлороводородной и серной кислотами с образованием соответствующих солей  $\text{Mn}(\text{II})$  и с выделением водорода:



С концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реакция протекает по следующему уравнению:



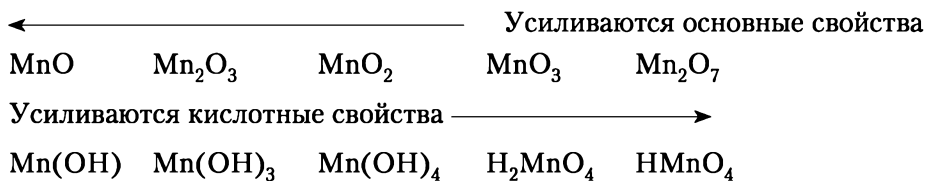
С разбавленной азотной кислотой  $\text{HNO}_3$  марганец взаимодействует с выделением оксида азота(II)  $\text{NO}$ :



В щелочном растворе марганец устойчив и не реагирует с водородом.

Наиболее устойчивые степени окисления марганца в соединениях: +2, +3, +4, +6, +7 (+1 и +5 мало характерны).

Характер оксидов и соответствующих гидроксидов при повышении степени окисления марганца изменяется от основного до кислотного.

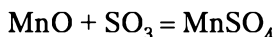
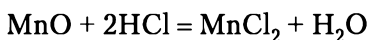


Степень окисления марганца +2 является наиболее устойчивой. Катион имеет электронную конфигурацию  $3d^5$ , где на пяти  $d$ -орбиталях размещены по одному электрону. Ионы  $Mn^{2+}$  устойчивы в кислой среде. В водных растворах эти ионы гидратированы. Комплексные ионы гексааквамарганца(II)  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  окрашивают водные растворы в бледно-розовый цвет.

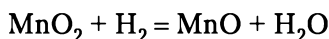
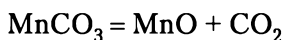
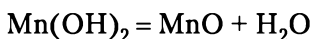
**Гидриды  $d$ -металлов группы 7** очень неустойчивы, и водород в этих металлах находится в состоянии твердого раствора внедрения. Растворимость водорода в марганце повышается с температурой, что говорит об эндотермичности процесса растворения. Поглощение водорода рением изучено мало.

**Оксиды  $d$ -металлов группы 7** весьма многочисленны и обладают различными по своему характеру связями.

**Оксид марганца(II) MnO** малорастворим в воде. Обладает основными свойствами, т.е. реагирует только с кислотами и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей:

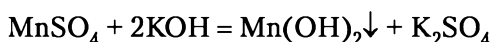


При нагревании на воздухе MnO может окисляться до MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Получают MnO прокаливанием гидроксида и карбоната марганца(II), восстановлением водородом оксидов марганца при нагревании:

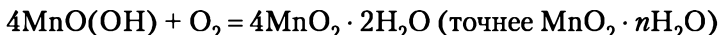
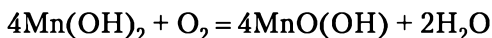


**Оксид марганца(IV) MnO<sub>2</sub>** диспропорционорует, переходя в более устойчивые формы:  $MnO_2 \rightarrow MnO_3 \rightarrow Mn_2O_7$ .

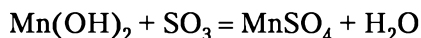
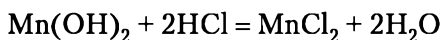
**Гидроксид марганца Mn(OH)<sub>2</sub>** также малорастворим в воде. Получают обработкой солей марганца(II) щелочами:



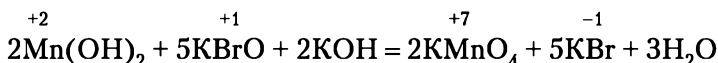
На воздухе  $Mn(II)$  в молекулах гидроксида легко окисляется сначала до  $Mn(III)$ , находящегося в оксоформе, и далее до  $Mn(IV)$ , гидратированного водой:



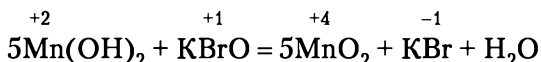
Гидроксид марганца(II)  $Mn(OH)_2$  в растворах проявляет основные свойства и реагирует с кислотами и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей:



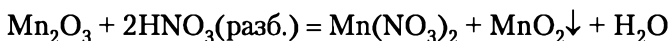
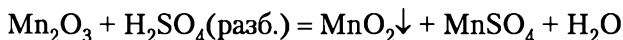
Гидроксид марганца(II)  $Mn(OH)_2$  обладает восстановительными свойствами. В присутствии сильных окислителей он может окисляться до перманганата:



При недостаточном количестве окислителя образуется диоксид марганца:



**Оксид марганца(III)  $Mn_2O_3$**  проявляет основные или слабокислотные свойства. Растворяется в плавиковой кислоте  $HF$ . Под действием разбавленных серной  $H_2SO_4$  и азотной  $HNO_3$  кислот оксид марганца(III)  $Mn_2O_3$  диспропорционирует:



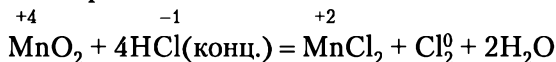
Если  $MnO_2$  прокалить при температуре около  $950^\circ C$ , то наблюдается образование оксида марганца состава  $Mn_3O_4$ :



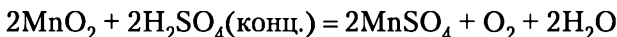
который представляет собой смесь оксидов  $MnO$  и  $Mn_2O_3$  ( $MnO \cdot Mn_2O_3$ ).

**Оксид марганца(IV)  $MnO_2$**  обычно имеет переменный состав и черную окраску. При нагревании разлагается, постепенно отщепляя кислород и образуя оксид марганца(III)  $Mn_2O_3$ , оксид марганца(II, III)  $Mn_3O_4$  и оксид марганца(II)  $MnO$ .

В воде  $MnO_2$  нерастворим, устойчив при  $20^\circ C$  к действию большинства водных растворов кислот. При нагревании с кислотами проявляет окислительные свойства, например восстанавливает хлороводородную кислоту до молекулярного хлора:

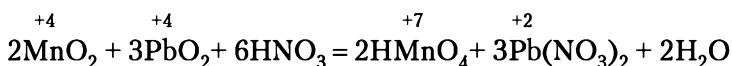
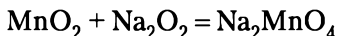


При взаимодействии с серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или азотной  $\text{HNO}_3$  кислотой оксид марганца(IV) разлагается с выделением кислорода:

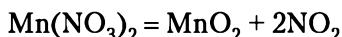


Эти реакции используют для получения хлора и кислорода в лабораторных условиях.

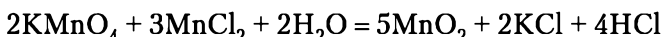
В присутствии сильных окислителей  $\text{MnO}_2$  проявляет восстановительные свойства. При этом образуются либо манганаты ( $\text{Me}_2\text{MnO}_4$ ), либо перманганаты ( $\text{MeMnO}_4$ ):



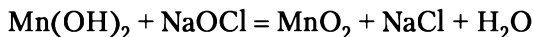
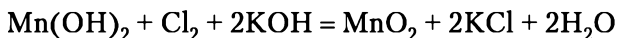
$\text{MnO}_2$  получается термическим разложением нитрата марганца(II) на воздухе:



или восстановлением перманганата калия в нейтральной среде:



а также окислением соединений марганца(II) в щелочной среде хлором или гипохлоритом натрия:



**Гидроксид марганца(IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$**  — марганцоватистая кислота  $\text{H}_4\text{MnO}_4$  (орто-форма) или  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  (пара-форма) — неустойчивое соединение, проявляет амфотерные свойства.

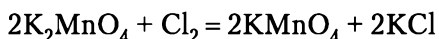
**Соединения  $\text{Mn}(\text{VI})$**  немногочисленны, поскольку это состояние окисления неустойчиво. Такое кислородосодержащее соединение, как гидроксид марганца(VI) или марганцовистая кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  в свободном виде не получено, а существует только в водных растворах. Манганат-ион  $\text{MnO}_4^{2-}$  (в растворе зеленого цвета) устойчив в щелочной среде, в нейтральной и кислой средах он диспропорционирует на соединения марганца(IV) и марганца(VII):



Соединения марганца(VI) — сильные окислители:

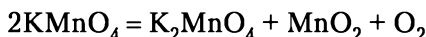
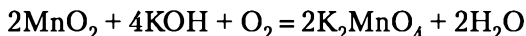
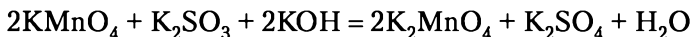


Однако при взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства:





Соединение марганца со степенью окисления +6 образуется при восстановлении перманганата в щелочной среде, при сплавлении оксида марганца(IV) со щелочами в присутствии кислорода воздуха и при термическом разложении перманганата:

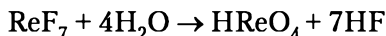
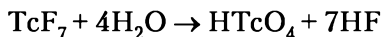


**Оксид марганца(VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$**  проявляет кислотный характер. Этот оксид, как и все соединения марганца(VII), является очень сильным окислителем. При его контакте с органическими веществами происходит их возгорание и даже может последовать сильный взрыв.

**Галогениды d-металлов** довольно многочисленны. Марганец не образует галогенидов высшей степени окисления. С хлором он образует ионного типа  $\text{MnCl}_2$ , соединение  $\text{MnCl}_3$  неустойчиво и диспропорционирует на  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{MnCl}_4$  — соединение, образованное уже полярными ковалентными связями. Оно представляет собой жидкость темно-зеленого цвета, разлагающуюся при нагревании:



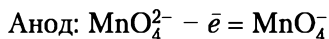
Более устойчив марганец со степенью +4 в комплексных солях. Координационное число  $\text{Mn}^{4+}$  равно шести, что соответствует числу свободных орбиталей. Например, соединение  $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$  устойчиво. Технеций и рений образуют галогениды в высшей степени окисления. Высшие галогениды Tc и Re при полном гидролизе образуют соответствующие кислоты:



**Перманганат(VII) калия  $\text{KMnO}_4$**  — темно-фиолетовое кристаллическое с металлическим блеском соединение, устойчивое на воздухе. Растворяется в воде, жидком аммиаке, пиридине и метаноле. Разлагается при нагревании выше  $200^\circ\text{C}$ . Получают из природного минерала пиролюзита ( $\text{MnO}_2$ ) по схеме

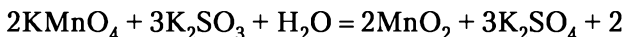
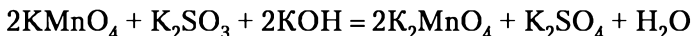
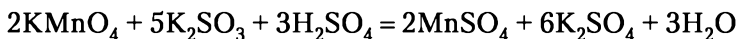


Последнюю стадию технологически осуществляют при анодном окислении манганата(VI):



Эта стадия процесса исключает побочное образование  $\text{MnO}_2$ , возможное при диспропорционировании, что могло бы уменьшить выход целевого продукта ( $\text{KMnO}_4$ ).

В зависимости от pH среды окислительно-восстановительные реакции с  $\text{KMnO}_4$  протекают до разных степеней окисления марганца. В кислой среде при взаимодействии с восстановителем перманганат калия образует соли  $\text{Mn(II)}$ , в щелочной среде —  $\text{Mn(VI)}$ , в нейтральной или слабощелочной среде продуктом реакции становится пиролюзит  $\text{MnO}_2$ :



Технеций в основном повторяет свойства марганца и рения, занимая место в Периодической системе между ними.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие степени окисления известны для марганца? Какие из них наиболее характерны для этого элемента?
2. Какими способами получают марганец в промышленности? Какими методами его очищают от примесей?
3. Опишите химическую устойчивость марганца по отношению к агрессивным средам.
4. Опишите поведение марганца по отношению к разбавленным и концентрированным кислотам и щелочам.
5. Какие оксиды образует марганец при нагревании на воздухе?
6. Приведите формулы всех известных оксидов марганца. Как изменяются их кислотно-основные свойства при возрастании степени окисления марганца?
7. Какие продукты могут образоваться при взаимодействии оксидов марганца с хлороводородной (соляной) кислотой? Дайте аргументированные ответы.
8. Каковы свойства гидроксидов марганца в зависимости от степени его окисления?
9. В какой среде сильнее проявляются окислительно-восстановительные свойства оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ ? Ответ сопроводите соответствующими уравнениями реакций.
10. По каким внешним признакам можно определить, в какой среде проходила реакция восстановления перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ ? Приведите примеры таких реакций. Чему равен химический эквивалент перманганата калия в каждом из этих случаев?

### Примеры решения задач

1. Назовите устойчивые степени окисления у марганца. Каков характер изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов марганца?

*Решение.* Наиболее устойчивые степени окисления марганца в соединениях: +2, +3, +4, +6, +7 (+1 и +5 мало характерны).

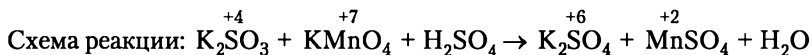
Реакционная способность оксидов и соответствующих гидроксидов при повышении степени окисления марганца изменяется от основного до кислотного.

		← Усиливаются основные свойства				
Оксиды	ЭО	Э <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	ЭО <sub>2</sub>	ЭО <sub>3</sub>	Э <sub>2</sub> О <sub>7</sub>	
Усиливаются кислотные свойства		→				
Гидроксиды	Э(ОН) <sub>2</sub>	Э(ОН) <sub>3</sub>	Э(ОН) <sub>4</sub>	Н <sub>2</sub> ЭО <sub>4</sub>	НЭО <sub>4</sub>	

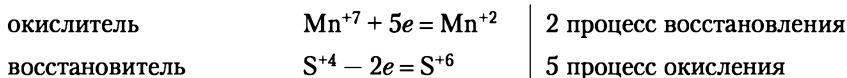
2. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции перманганата калия с сульфитом калия в водном растворе серной кислоты.

*Решение.* Реакция перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) в качестве окислителя, в котором марганец находится в степени окисления +7, с сульфитом калия, в котором атом серы находится в промежуточной степени окисления -4, относится к окислительно-восстановительным.

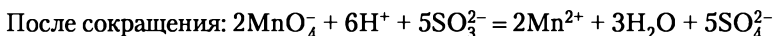
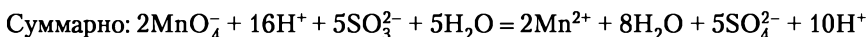
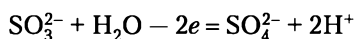
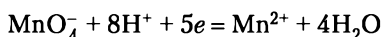
Реакция  $\text{KMnO}_4$  с восстановителем  $\text{K}_2\text{SO}_3$  при  $\text{pH} < 7$  происходит с образованием двухвалентного марганца ( $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$ ) в виде сульфата  $\text{MnSO}_4$ , в процессе окисления  $\text{S}^{+4} - 2e = \text{S}^{+6}$ , а сульфит-анион  $\text{SO}_3^{2-}$  окисляется до сульфат-аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



В молекулярной форме:  $5\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается при добавлении раствора  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1. Представьте графические конфигурации валентных электронов в основном и возбужденном состояниях для металлов группы 7. Какие степени окисления характерны для атомов марганца на примерах оксидов и гидроксидов? Напишите уравнения реакций их получения.

2. Каковы минеральные источники получения химических элементов группы 7? Какими способами получают простые вещества группы 7 в промышленности?

3. Опишите реакции марганца и его соединений по отношению к концентрированным растворам кислот и щелочей. Напишите уравнения реакций.

4. Какое соединение марганца образуется при действии на него разбавленной азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ ? Напишите уравнения реакций в виде полуреакций и в молекулярной форме.

5. Какие соединения образуются в результате взаимодействия оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$  с хлором  $\text{Cl}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ )? Напишите уравнение в виде полуреакций и в молекулярной форме.

6. Какие соединения образуются при диспропорционировании манганата калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в водной среде? Напишите уравнение в виде полуреакций и в молекулярной форме.

7. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между манганатом калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и хлором  $\text{Cl}_2$ ? Напишите уравнение в виде полуреакций и в молекулярной форме.

8. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  и оксидом серы(IV)  $\text{SO}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ )? Напишите уравнение в виде полуреакций и в молекулярной форме.

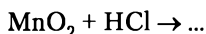
9. Пользуясь методом электронно-ионного баланса, напишите молекулярное уравнения реакции согласно схеме:  $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$

10. Перманганат калия в кислой среде окисляет фосфин  $\text{PH}_3$  до ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В каком соотношении находятся моли окислителя и восстановителя? Напишите уравнения в виде полуреакций и в молекулярной форме.

11. Назовите сырьевые источники получения химических элементов группы 7. Можно ли вскрывать руду, их содержащую, как обычно, серной или азотной кислотами? Как получают чистые простые вещества? Какие классы соединений образуют химические элементы этой группы? Приведите конкретные формулы соединений.

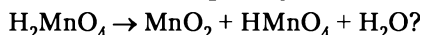
12. Какие степени окисления проявляет марганец в оксидах и гидроксидах? Как они реагируют с кислотами и со щелочами? Напишите уравнения реакций. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов с увеличением степени окисления марганца?

13. Почему оксид марганца(IV) ( $\text{MnO}_2$ ) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства? Ответ обоснуйте расчетом степени окисления марганца в этом соединении. Напишите уравнения реакций в виде полуреакций и в молекулярной форме к следующим схемам окислительно-восстановительных реакций:



Причем в первой реакции  $\text{MnO}_2$  является окислителем, а во второй — восстановителем.

14. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится реакция разложения марганцовистой кислоты ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ), протекающая по схеме:



Напишите уравнение реакции в виде полуреакций и в молекулярной форме.

15. Составьте уравнения в виде полуреакций методом электронно-ионного баланса и в молекулярной форме, протекающих между перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ) и сульфитом калия ( $\text{K}_2\text{SO}_3$ ) в кислой, нейтральной и щелочной средах.

16. В результате взаимодействия перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) с хлороводородной кислотой было получено определенное количество газообразного хлора. Рассчитайте, сколько перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{MnO}_2$  потребуется для получения молярного количества  $\text{Cl}_2$  при их взаимодействии с той же кислотой.

17. В каком соотношении находятся числа молей сульфита натрия при восстановлении им перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах? Напишите уравнения реакций.

18. Сколько литров кислорода (нормальные условия) выделится при восстановлении мольной массы перманганата калия пероксидом водорода в сернокислой среде?

19. Составьте электронно-ионный баланс и молекулярные уравнения процессов окисления и восстановления, укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме



Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какое соединение марганца образуется при действии на него разбавленной азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ ?

1)  $\text{MnO}$ ; 2)  $\text{MnO}_2$ ; 3)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ; 4)  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ; 5)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

2. Какие соединения образуются в результате взаимодействия нитрата марганца(II)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с оксидом свинца(IV)  $\text{PbO}_2$  в кислой среде ( $\text{HNO}_3$ ): а)  $\text{MnO}$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{HMnO}_4$ ; г)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; д)  $\text{PbO}$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

3. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в реакции взаимодействия нитрата марганца(II)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с гипобромитом калия  $\text{KBrO}$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ )?

1)  $\text{MnO}_2$ ; 2)  $\text{KNO}_3$ ; 3)  $\text{KBr}$ ; 4)  $\text{KMnO}_4$ ; 5)  $\text{H}_2\text{O}$ .

4. Какие соединения образуются в результате взаимодействия оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$  с хлором  $\text{Cl}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ ): а)  $\text{KMnO}_4$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{MnO}$ ; г)  $\text{KCl}$ ; д)  $\text{MnCl}_2$ ?

1) а, в, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) а, б, г; 5) а, в, д.

5. Какие соединения образуются при диспропорционировании манганата калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в водной среде: а)  $\text{MnO}_2$ ; б)  $\text{KMnO}_4$ ; в)  $\text{MnO}$ ; г)  $\text{KOH}$ ; д)  $\text{O}_2$ ?

1) а, в, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) а, б, г; 5) а, в, д.

6. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между манганатом калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и хлором  $\text{Cl}_2$ : а)  $\text{MnO}_2$ ; б)  $\text{KMnO}_4$ ; в)  $\text{KCl}$ ; г)  $\text{MnO}$ ; д)  $\text{MnCl}_2$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) б, в.

7. Какие продукты получают при термическом разложении перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ : а)  $\text{K}_2\text{O}$ ; б)  $\text{MnO}_2$ ; в)  $\text{O}_2$ ; г)  $\text{MnO}$ ; д)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) б, в, д.

8. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в результате окислительно-восстановительной реакции между алюминием и перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )?

1)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 2)  $\text{MnO}_2$ ; 3)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 4)  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5)  $\text{MnSO}_4$ .

9. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  и сульфатом марганца  $\text{MnSO}_4$  в нейтральной среде: а)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; б)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{MnO}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; д)  $\text{Mn}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  и оксидом серы(IV)  $\text{SO}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ ): а)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; б)  $\text{MnO}_2$ ; в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

## Глава 18

# ГРУППЫ 8–10: ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ И ПАЛЛАДИЕВО-ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**Элементы триад.** Первые элементы каждой группы (8–10), соответственно железо, кобальт и никель, отличаются по свойствам от последующих элементов. По группам возрастает устойчивость соединений, содержащих элемент в высшей степени окисления. Например, для железа наиболее характерными являются степени окисления +2 и +3, а состояния +6 и особенно +8 неустойчивы, в то время как для осмия вполне стабильны соединения, содержащие элемент в наиболее высокой из возможных степеней окисления +8. Аналогичная закономерность наблюдается при переходе от кобальта и никеля к их тяжелым аналогам. Для никеля наиболее устойчивы соединения, где он имеет степень окисления +2, а для палладия, особенно для платины, характерна степень окисления +4. На внешних слоях на *d*-подуровне до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации необходимо не более двух электронов, и тенденция к их присоединению для этих атомов не характерна. Элементы триад имеют только металлические свойства.

Сходство этих элементов по периодам более ярко выражено, чем по группам. В каждом периоде находятся по три химических элемента:

в четвертом периоде Fe — Co — Ni (триада железа);

в пятом периоде Ru — Rh — Pd (триада палладия);

в шестом периоде Os — Ir — Pt (триада платины).

У элементов каждой из этих триад при неизменной структуре наружной электронной оболочки достраивается соответствующий *d*-подуровень, степень заполнения которого не оказывает определяющего влияния на размеры атомов и ионов, а также на свойства соединений. Другая важная закономерность состоит в том, что в каждой из триад с ростом атомного номера элемента происходит уменьшение устойчивости элемента в высшей степени окисления. Это обусловлено увеличением числа электронов на *d*-подуровне, повышающем стабильность (по мере приближения подуровня к завершению). Заполнение электродами *d*-подуровня протекает с некоторыми отступлениями, которые особенно резко проявляются в пятом периоде, где наблюдается «проскок» электронов с подуровня 5s на подуровень 4*d*, причем палладий захватывает сразу два электрона, уничтожая свой внешний электронный уровень.

В то же время свойства соединений элементов триады железа (железо — кобальт — никель) очень существенно отличаются от свойств элементов триад палладия и платины, которые получили общее наименование группы палладиево-платиновых элементов.

Одной из причин большого сходства между собой соединений палладиево-платиновых элементов, по сравнению с соединениями триады железа, является влияние лантанидного сжатия. Атомные радиусы элементов триад палладия и платины почти одинаковы, но значительно отличаются от радиусов атомов элементов триады железа.

### Нахождение в природе

**Железо** ( $Z = 26$ ) по содержанию в литосфере (4,65%) занимает второе место среди металлов (на первом месте алюминий). Железо энергично мигрирует в земной коре, образуя около 300 минералов, важнейшими из которых являются: оксиды — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (до 72% Fe), гематит или красный железняк  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 65% Fe), лимонит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (до 60% Fe); гидроксид — лепидокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$  (до 62% Fe), сульфид или «пирит» —  $\text{FeS}_2$  (до 46% Fe); карбонат — сидерит  $\text{FeCO}_3$  (до 35% Fe), а также различные силикаты (соли кремниевой кислоты), титанаты, фосфаты и т.д. Широко распространенные соединения железа(III) имеют красный, желтый и бурый цвета. Этим определяется окраска многих осадочных горных пород и их наименование — «красно-цветная формация» (красные и бурые суглинки и глины, желтые пески и т.д.).

Большие запасы железных руд в России находятся на Урале, где целые горы (например, Качканар, Высокая и др.) образованы магнитным железняком. Огромные залежи железных руд имеются на Кольском полуострове, в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке. Богатые залежи имеются на Украине в районе Кривого Рога. Крупное скопление самородного железа было найдено на южном берегу острова Диско у берегов Гренландии. Оно залегало здесь в извергнутом через пласты каменного угля базальте в виде блесков, зерен и иногда мощных глыб. Самородное железо содержало не более 2% никеля, до 0,3% кобальта, около 0,4% меди и до 0,1% платины и было исключительно бедно углеродом.

По запасам железных руд Россия занимает первое место в мире.

Кобальт и никель встречаются в природе в виде сернистых и мышьяковых соединений. Содержание **кобальта** ( $Z = 27$ ) в земной коре составляет около 0,003%. Однако, большая часть кобальта сосредоточена в центральном ядре Земли, где преобладают элементы группы железа. Кобальт входит в состав более 30 минералов. К ним относят: каролит  $\text{CuCo}_2\text{SO}_4$ , линнеит  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , каттиерит  $\text{CoS}_2$ , кобальтин  $\text{CoAsS}$ , сферокобальтит  $\text{CoCO}_3$ , смальтит  $\text{CoAs}_2$ , скуттеридит  $\text{CoAs}_3$  и др. Как правило, кобальту в природе сопутствуют его соседи по четвертому периоду — никель, железо, медь и марганец.

Содержание **никеля** ( $Z = 28$ ) в земной коре составляет около  $8 \cdot 10^{-3}\%$ . Возможно, что громадные количества никеля — около  $17 \cdot 10^{19}$  т — заключены в ядре Земли, которое, по одной из распространенных гипотез, состоит из железоникелевого сплава. Никель содержится в некоторых метеоритах, которые представляют собой сплав никеля и железа (так называемые железоникелевые метеориты, имеющие примерный состав: 90% железа, 8,5% никеля, 0,5% кобальта). Как практический источник никеля такие метеориты значения не имеют. Никелистое метеоритное железо куется только



холодным. Известны более 100 минералов, содержащих никель, важнейшими из которых являются: никелин (современное название купферникель)  $\text{NiAs}$ , пентландит или железоникелевый колчедан (сульфид никеля и железа состава)  $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ , миллерит  $\text{NiS}$ , гарниерит  $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , и другие никельсодержащие силикаты. Общие запасы никеля в рудах на начало 1998 г. оценивались в количестве 135 млн т, в том числе достоверные — 49 млн т. В России богатые месторождения никелевых руд находятся на Среднем и Южном Урале, в Сибири в районе г. Норильска, а также в Мурманской области (район Печенги), за рубежом — в Канаде и Южной Африке.

Железные руды обычно богаты металлом и специальных методов обогащения не требуется. Однако применяется агломерация, т.е. спекание до определенной крупности, что одновременно снижает содержание серы.

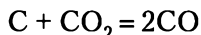
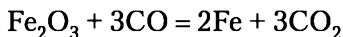
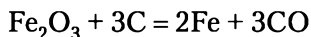
Руды никеля и кобальта подвергаются сложному обогащению, что достигается селективной флотацией, так как чаще всего они полиметаллически, т.е. содержат несколько различных металлов.

**Простые вещества. Физические свойства. Получение. Применение.** Элементы триады  $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$  как простые вещества являются серебристо-белыми и блестящими металлами, имеющими оттенки: серый у железа, розово-голубой у кобальта и серо-голубой у никеля. Температура кипения у кобальта и никеля ниже, чем у железа, что обусловлено увеличением числа спаренных электронов на  $3d$ -подуровнях у этих элементов и ослаблением взаимодействия атомов. Триаду химических элементов Периодической системы групп 8—10, состоящую из  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , часто называют семейством железа. На внешнем энергетическом уровне атомов этих элементов находятся по два  $s$ -электрона. На  $d$ -подуровне предпоследнего энергетического уровня находятся у железа шесть, у кобальта семь, у никеля восемь электронов. Родственность этих элементов проявляется в ферромагнитности, в двух- и трехвалентности, в способности к комплексообразованию.

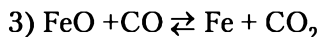
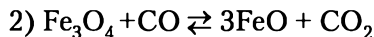
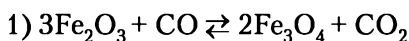
**Железо** — блестящий серебристо-белый металл. В природе состоит из четырех стабильных изотопов:  $^{54}\text{Fe}$  (5,84%),  $^{56}\text{Fe}$  (91,68%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,17%) и  $^{58}\text{Fe}$  (0,31%). Известны также шесть искусственно полученных радиоактивных изотопов железа с массовыми числами от 52 до 61 а. е. м. Время полураспада короткоживущих радионуклидов  $^{59}\text{Fe}$  и  $^{55}\text{Fe}$ , использующихся в медицинских целях, соответственно составляет 45,6 сут. и 2,6 ч.

Кристаллические модификации железа изучал знаменитый российский металлург Д. К. Чернов. Он определил температурные интервалы для закаливания иковки, разработал научные основы технологии черной металлургии. Растворимость углерода в  $\alpha$ -Fe при  $20^\circ\text{C}$  около  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , а при температуре около точки Кюри составляет 0,02%. В  $\gamma$ -Fe при  $1153^\circ\text{C}$  растворяется до 2,11% углерода. Твердые растворы углерода в  $\alpha$ -Fe (феррит) и в  $\gamma$ -Fe (аустенит) являются растворами внедрения. В зависимости от содержания углерода сплавы железа подразделяют на стали и чугуны. В **стали** содержится до 1,5% углерода. При сравнительно быстром охлаждении из железоуглеродистых расплавов выделяются карбиды:  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит), реже  $\text{Fe}_2\text{C}$  (эпсилон-карбид), а при медленном охлаждении — графит.

В настоящее время основным промышленным способом переработки железных руд является производство чугуна доменным процессом. **Чугун** — это сплав железа, содержащий 2,2—4% углерода, кремний, марганец, фосфор, серу. Реагентами в процессе восстановления являются твердый кокс (C) и промежуточно образующийся газообразный оксид углерода(II):

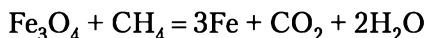


Различают чугун литейный, перепельный и специальный. Из перепельного чугуна получают сталь. Сталь отличается от чугуна, главным образом, меньшим содержанием углерода, фосфора и серы. Выплавляют легированный и нелегированный чугуны, алюминиевый чугун (чугаль), белый чугун, жаростойкий и жаропрочный чугуны и др. в зависимости от вида высокоуглеродистой фазы, кристаллизующейся из расплава, а также от ее формы и количества. Чугун получают в круглосуточно действующих домнах. Современные доменные печи — это огромные агрегаты с подогревом и обогащением воздуха, работающие по автоматическому циклу с контролем температуры и парциального давления CO в объеме доменной печи, что определяет не только равновесие, но и кинетику процесса восстановления. Восстановление руды разбивается на несколько стадий:



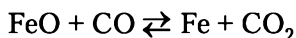
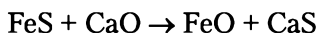
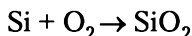
Температура и концентрация CO определяют не только равновесие, но и кинетику процесса восстановления. Передел чугуна осуществляется в еще существующих мартеновских и кислородно-конверторных печах выжиганием углерода до 1,9—0,3% с удалением шлаков и отходящих газов. При конверторной переработке через расплав чугуна продувают воздух или кислород. Для получения из чугуна специальных сталей добавляют в расплав легирующие добавки, содержащие хром, марганец, ванадий, вольфрам и т.д.

В настоящее время сталь получают без стадии образования чугуна так называемым прямым способом, включающим стадии измельчения и магнитной сепарации руды, предварительного ее спекания с небольшим количеством кокса с последующим восстановлением с помощью метана CH<sub>4</sub> или водяного газа (CO + H<sub>2</sub>) либо водорода, например:



Водяной газ, как известно, получают из природного метана в специальных аппаратах — реформерах по каталитической реакции: CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ CO + 3H<sub>2</sub>↑.

Смесь восстановительных газов, состоящая из СО и Н<sub>2</sub>, восстанавливает железную руду. Продукты восстановления переплавляют в электропечах. От присутствия серы избавляются добавкой в жидкую сталь ферромарганца или ферросилиция. На прочность, твердость и хрупкость стали влияют процесс заковки (режим охлаждения нагретой стали и образование в кристаллической структуре α-Fe), и особенно процессы легирования, т.е. добавки редкоземельных элементов, связывающих сульфидную серу и уводящих ее с границ кристаллов железа внутрь зерен, что многократно увеличивает сроки службы стальных изделий. Удаление газов из стали осуществляется вакуумированием и другими способами. Получение стали из чугуна осуществляется тремя методами: 1) конверторным, включая конверторы с обогащенным и кислородным дутьем; 2) мартеновским в печах Сименса — Мартена с регенерацией тепла отходящих газов; 3) в электродуговых, индукционных и высокочастотных печах. Сущность сталеплавильного процесса состоит в окислении примесей в чугуне и снижении содержания углерода. Продукты окисления выводятся в шлак, связывающий серу:



В коллекции Д. К. Чернова был уникальный кристалл железа, который вырос в 100-тонном слитке стали. Вес его оказался 3 кг 450 г, длина 39 см, химический состав: 0,78% углерода, 0,255% кремния, 1,055% марганца, 97,863% железа.

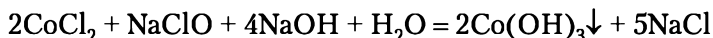
Железо высокой степени чистоты получают в относительно небольших количествах электролизом водных растворов его солей, восстановлением водородом оксидов, а также разложением нейтральных летучих комплексных карбониллов.

**Кобальт** — блестящий, серебристо-белый, тяжелый металл с розоватым оттенком. Природный кобальт состоит из двух стабильных нуклидов: <sup>59</sup>Со (99,83%) и <sup>57</sup>Со (0,17%). Известны 12 искусственно полученных радиоактивных изотопов кобальта с массовыми числами от 54 до 64 а. е. м. с периодами полураспада от 0,2 с до 5,26 года, из которых наиболее важным, с точки зрения практического значения, является радионуклид <sup>60</sup>Со с периодом полураспада 5,26 года (применяется в «кобальтовой пушке»).

Кобальт имеет две кристаллические модификации. При обычной температуре и вплоть до 417°С существует α-Со с гексагональной плотно упакованной кристаллической решеткой. Выше этой температуры до температуры плавления (1494°С) существует β-Со с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой, которая сохраняется после заковки и охлаждения изделий до 20°С. Температура кипения кобальта около 2960°С. Кобальт — ферромагнетик, точка Кюри — 1121°С.

Минералы кобальта редки и не образуют значительных рудных скоплений. Главным источником промышленного получения кобальта слу-

жат руды никеля, содержащие кобальт как примесь. Переработка этих руд весьма сложна, способ переработки зависит от состава руды. В конечном счете получают раствор хлоридов кобальта и никеля, содержащий примеси солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Действием  $\text{H}_2\text{S}$  осаждают сульфиды  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ , после чего пропусканием хлора переводят  $\text{Fe(II)}$  в  $\text{Fe(III)}$  и добавлением  $\text{CaCO}_3$  осаждают  $\text{Fe(OH)}_3$  и  $\text{CaHAsO}_4$ . От присутствия никеля кобальт отделяют по реакции



Почти весь никель остается в растворе. Черный осадок  $\text{Co(OH)}_3$  прокаливают для удаления воды. Полученный смешанный оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  восстанавливают водородом или углеродом. Металлический кобальт, содержащий до 2–3% примесей ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и др.), может быть очищен в дальнейшем электролизом до кобальта с чистотой до 99,2%, осаждающегося на катоде. Для получения особо чистых металлов (99,99%) прибегают к зонной плавке и другим специальным способам.

**Кобальтсодержащие сплавы** отличаются малыми коэффициентами термического расширения до  $870^\circ\text{C}$ , жаростойкостью, высокой коррозионной стойкостью и особыми магнитными свойствами. Сплавы кобальта с тяжелыми металлами: железом, хромом, никелем, молибденом, вольфрамом и др. представляют собой твердые растворы. Сплавы, упрочненные карбидными фазами, сохраняют свойства до  $1100^\circ\text{C}$ .

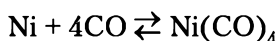
**Кобальтовые стали** содержат в качестве легирующего элемента 10–15%  $\text{Co}$ . Они имеют особые режимы отжига, закалки и отпуска для создания определенной кристаллической структуры. Кобальтирование — нанесение слоя кобальта на поверхность металлических изделий, что защищает их от коррозии, придает декоративный вид, повышает твердость и износостойкость. Электрохимическое кобальтирование состоит в катодном осаждении кобальта из кислого раствора сульфата кобальта(II) с анодом из чистого металлического кобальта. Для повышения электропроводности к раствору иногда добавляют хлориды щелочных металлов и борную кислоту в качестве буферных соединений, поддерживающих постоянное значение pH.

**Никель** — серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. Природный никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов:  $^{58}\text{Ni}$  (67,76%),  $^{60}\text{Ni}$  (26,16%),  $^{61}\text{Ni}$  (1,25%),  $^{63}\text{Ni}$  (3,66%),  $^{64}\text{Ni}$  (1,16%). Еще восемь изотопов никеля с массовыми числами 54–57, 59, 62, 65 и 66 а. е. м. получены в разные годы искусственным путем. Самый стабильный из них  $^{59}\text{Ni}$  имеет период полураспада 75 тыс. лет, а самые короткоживущие изотопы этого элемента —  $^{54}\text{Ni}$  и  $^{55}\text{Ni}$  — меньше 5 мин. При обычных условиях никель существует в виде  $\beta$ -модификации, имеющей гранецентрированную кубическую решетку. Но никель, подвергнутый катодному распылению в атмосфере  $\text{H}_2$ , образует  $\alpha$ -модификацию, имеющую гексагональную решетку плотнейшей упаковки, которая при нагревании выше  $200^\circ\text{C}$  переходит в кубическую. В температурном интервале до  $358^\circ\text{C}$  (верхняя граница соответствует точке Кюри) никель ферромагнитен.

Около 80% никеля от общего его производства получают из сульфидных медно-никелевых руд. После селективного обогащения методом флотации

из руды выделяют медно-никелевый концентрат. Этот рудный концентрат в смеси с флюсами плавят в электрических шахтах или отражательных печах с целью отделения пустой породы и извлечения никеля в сульфидный расплав (штейн), содержащий 10–15% Ni. Обычно электроплавке предшествуют частичный окислительный обжиг и окускование концентрата. Наряду с Ni в штейн переходят часть Fe, Co и практически полностью медь Cu и благородные металлы. После отделения Fe окислением (продувкой жидкого штейна в конверторах) получают сплав сульфидов Cu и Ni — файнштейн, который медленно охлаждают, тонко измельчают и направляют на флотацию для разделения Cu и Ni. Никелевый концентрат обжигают в кипящем слое до NiO. Металл получают восстановлением NiO в электрических дуговых печах. Из чернового никеля отливают аноды и рафинируют его электролитически. Содержание примесей в электролитном никеле (марка 110) — 0,01%.

Для разделения Cu и Ni используют также так называемый карбонильный процесс, основанный на обратимости реакции:



Получение карбонила проводят при 100–200 атм и при 200–250°C, а его разложение — без доступа воздуха при атмосферном давлении при температуре около 200°C. Разложение Ni(CO)<sub>4</sub> используют также для получения никелевых покрытий и изготовления различных изделий (разложение карбонила на нагретой матрице).

При малом содержании кобальта в окисленных рудах их целесообразно подвергать восстановительной плавке с получением ферроникеля, направляемого на производство стали. Для извлечения никеля из окисленных руд применяют также гидрометаллургические методы — аммиачное выщелачивание предварительно восстановленной руды, сернокислотное автоклавное выщелачивание и др.

С железом, хромом, медью, марганцем, кобальтом, молибденом, вольфрамом и другими элементами никель в широком интервале концентраций образует разнообразные твердые растворы замещения, что упрочняет сплавы, сохраняя их пластичность, прочность и твердость.

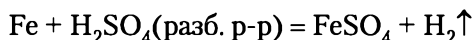
Никелевые сплавы характеризуют высокая жаростойкость и коррозионная стойкость, превосходящие свойства коррозионноустойчивых сталей. У всех никелевых сплавов сохраняется гранецентрированная кубическая решетка. В настоящее время существует большое количество различных сплавов никеля. Например, жаростойкий сплав нихром имеет состав: 67,5% Ni, 16% Fe, 15% Cr, 1,5% Mn. Сплав инвар, применяемый в качестве конструкционного в измерительных приборах высокой точности, состоит из 36% Ni, 0,5% Mn, 0,5% C, остальное — Fe. Нержавеющая сталь, на изготовление которой уходит половина всего добываемого никеля, имеет состав: 5–10% Ni, 18–25% Cr, 0,14% C, остальное — железо. Магнитные сплавы с наивысшей магнитной проницаемостью в слабых полях готовят с содержанием никеля в 70–85% (примерный состав FeNi<sub>3</sub>). Сплав под названием мельхиор имеет в составе 29–33% Ni, 1% Mn и применяется для изготов-

ления ряда приборов, клапанов, конденсаторных трубок, а также столовых приборов. Сплав под названием немецкое серебро или «новое серебро», «нейзильбер», родственник мельхиору, содержащий 20% никеля, гасящего красный цвет меди, обладает красивым внешним видом. Этот сплав успешно конкурирует у ювелиров с серебром. Сплав нейзильбер, содержащий 1% Mn, успешно применяется в инженерных целях, в химическом машиностроении под названием монель-металл.

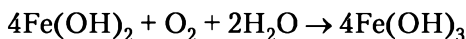
Для целого ряда полупроводниковых приборов предпочтительны полупроводниковые материалы, получаемые в виде монокристаллов, так как в поликристаллическом материале присутствуют неконтролируемые изменения электрических свойств. При выращивании монокристаллов пользуются методом **Чохральского**, заключающемся в следующем: в расплавленный материал опускают стержень, на конце которого имеется кристалл данного материала; он служит зародышем будущего монокристалла. Стержень вытягивают из расплава с небольшой скоростью до 1–2 мм/мин. В результате постепенно выращивают монокристаллы нужного размера. Из них вырезают пластинки, используемые в полупроводниковых приборах.

### Химические свойства

**Железо Fe, кобальт Co, никель Ni.** В реакциях железа с кислотами-неокислителями сначала образуется железо(II):



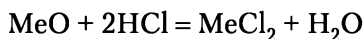
Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  легко окисляются даже кислородом воздуха до  $\text{Fe}^{3+}$ :



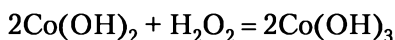
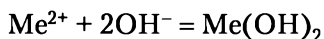
Растворы соединений с Fe(II) почти бесцветны, а растворы солей трехзарядного железа окрашены. Соли кобальта имеют розовую окраску, а соли никеля — зеленый цвет.

Окисление ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  происходит намного труднее. Никель образует только одно трехвалентное соединение  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Исключением являются комплексные соединения.

**Оксиды MeO** обладают основными свойствами и хорошо растворяются в кислотах:



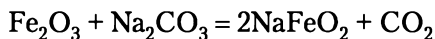
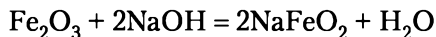
**Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$**  получают при действии сильных щелочей на соли этих металлов:



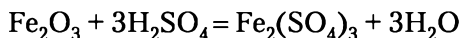
Из оксидов  $\text{Me}_2\text{O}_3(\text{III})$  важнейшим является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в природе — красный железняк, применяется при изготовлении красок как сурик). Оксид



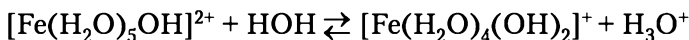
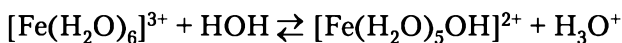
железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обладает слабо выраженными амфотерными свойствами, что проявляется в образовании **ферритов** (солей не полученной в свободном состоянии **железистой кислоты**  $\text{HFeO}_2$ ) при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов:



Оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  хорошо растворим в кислотах:

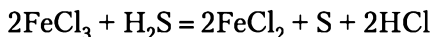
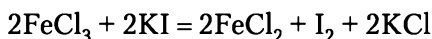


**Гидроксид железа(III)** более слабое основание, чем гидроксид железа(II), что выражается в том, что соли трехвалентного железа сильнее гидролизуются в водных растворах. Гидратированный ион  $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  бесцветен, побурение раствора соли  $\text{Fe}^{3+}$  объясняется внедрением во внутреннюю сферу аквакомплекса гидроксид-ионов при протекании реакций гидролиза:



Окраска темнеет при нагревании. Подавление такого далекоидущего гидролиза возможно посредством прибавления кислот, вследствие чего окраска светлеет.

Соли  $\text{Fe}(\text{III})$  являются окислителями:



При сплавлении железа или оксида железа(III) с сильными окислителями в сильнощелочной среде образуются **ферраты** щелочных металлов, содержащие железо в степени окисления +6, например  $\text{BaFeO}_4$ . Сама по себе **железная кислота**  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  и ее ангидрид  $\text{FeO}_3$  как индивидуальные соединения в свободном состоянии не получены.

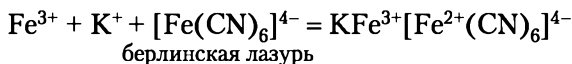
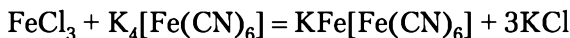
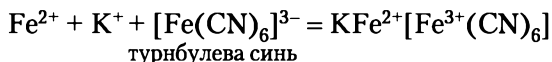
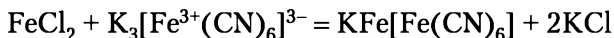
Несмотря на то, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не взаимодействует со щелочью, он имеет признаки амфотерности. Его кислотные свойства проявляются только при сплавлении со щелочами либо с карбонатами щелочных металлов. В результате получают соли железистой кислоты — ферриты ( $\text{ЭFeO}_2$ ).

**Элементы группы железа как сильные комплексообразователи.** Для железа характерны октаэдрические комплексы (КЧ 6); для никеля и особенно кобальта известны как октаэдрические (КЧ 6), так и тетраэдрические (КЧ 4) комплексы.

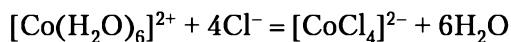
Нашли практическое применение гексацианоферрат(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$  (тривиальное название «красная кровяная соль») как реактив на ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$ , в результате взаимодействия которых выпадает синий осадок «турнбулевой сини», и гексацианоферрат(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$  (тривиальное название «желтая кровяная соль») как реак-



тив на ион  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате взаимодействия которых образуется осадок под названием «берлинская лазурь».



Аммиачных комплексов ионы железа не образуют. Кобальт(III) и никель(III) имеют устойчивые аммиакаты в воде. С ионом  $\text{Co}^{2+}$  образуются тетраэдрические комплексы легче, чем у всех других ионов переходных металлов, причем тетраэдрический комплекс может быть синтезирован из комплексного иона с координационным числом 6:



Никель(II) легко образует комплексы с органическими лигандами (с диметилглиоксимом, с этилендиаминтетрауксусной кислотой ЭДТА). Важнейшими неорганическими лигандами ионов железа являются ионы  $\text{CN}^-$  и молекулы воды, а лигандами ионов кобальта и никеля — ионы  $\text{Cl}^-$ , а также молекулы воды и аммиака.

Катализатором процессов оксосинтеза (присоединение  $\text{CO}$  к органическим структурам) является нейтральная комплексная структура тетракарбонил кобальта  $[\text{Co}(\text{CO})_4]$  или ее димер  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

**Палладиево-платиновые элементы.** К палладиево-платиновым элементам относятся: рутений (Ruthenium) Ru, родий (Rhodium) Rh, палладий (Palladium) Pd (легкие металлы, плотность  $\sim 12 \text{ г/см}^3$ ); осмий (Osmium) Os, иридий (Iridium) Ir, платина (Platinum) Pt (тяжелые металлы, плотность которых  $\sim 22 \text{ г/см}^3$ ). Это серебристо-белые с различными оттенками и тугоплавкие металлы. Высшая степень окисления +8 наблюдается только у Ru и Os, которые находятся в одной группе 8. Прочие же палладиево-платиновые металлы обладают степенью окисления не выше +6. Объясняется это тем, что у атомов Ru и Os остаются незаполненными соответственно внутренние  $4f$ - и  $5f$ -подуровни. Поэтому для атомов Ru и Os возможно возбуждение электронов не только с  $5s$ - и  $6s$ -подуровней на  $5p$ - и  $6p$ -подуровни, но и с  $4d$ - и  $5d$ -подуровней на  $4f$ - и  $5f$ -подуровни. Вследствие этого в атомах Ru и Os появляется по восемь неспаренных электронов и соответственно валентность равна восьми. Электронные конфигурации атомов Rh, Ir, Pd и Pt такой возможности не предоставляют.

Все палладиево-платиновые металлы имеют почти одинаковые атомные радиусы ( $0,134\text{--}0,138 \text{ нм}$ ), а также близкие значения радиусов ионов  $\text{Э}^{3+}$  и  $\text{Э}^{4+}$ , что сказывается на сходстве химических свойств элементов и их соединений.

Палладиево-платиновые металлы, обладающие высокими значениями потенциалов ионизации, при обычной температуре характеризуются боль-

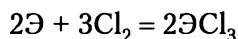
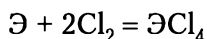
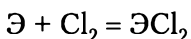
шой устойчивостью по отношению к химическому воздействию различных реагентов — кислот, щелочей и наиболее активных неметаллов. Они хорошо растворимы лишь в «царской водке» (особенно после их сплавления с  $\text{KHSO}_4$  или спекания с неорганическими пероксидами) с образованием соответствующих хлоридных комплексов:



При окислении кислородом воздуха образуются непосредственно **оксиды** различного состава: от  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$  до  $\text{PtO}$  и  $\text{PdO}$ . Устойчивые летучие оксиды рутения и осмия в степенях окисления +4 и +8 очень ядовиты. Оксид рутения  $\text{RuO}_4$  сравнительно неустойчив и переходит в оксид  $\text{RuO}_2$ :



При нагревании все палладиево-платиновые металлы реагируют с хлором и аналогично с фтором:



В растворах палладиево-платиновые металлы существуют только в виде комплексных соединений. Стабилизации максимальных степеней окисления +7 и +8 в соединениях рутения и осмия способствуют лиганды, образующие с металлами ионные связи, а именно кислород и оксигалогениды. Степень окисления +6, характерная для рутения и осмия и лишь изредка встречающаяся у платины, иридия и родия, реализуется, главным образом, в кислородных соединениях. Средние степени окисления — +4 и +3 у рутения, осмия, иридия; +4 у платины и +2 (у платины и палладия встречаются в соединениях с лигандами, обладающими донорными свойствами, например с галогенами, аммиаком, аминами, водой). Для рутения, осмия, платины и иридия наиболее характерна степень окисления +4, тогда как родий обычно имеет степень окисления +3. Степень окисления +3 очень часто проявляется и в соединениях рутения и иридия. Низшие степени окисления (+2 и +1) у осмия, рутения, родия и иридия встречаются редко; у рутения и осмия, главным образом, в соединениях с лигандами, обладающими акцепторными свойствами ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}$ ), а у иридия и родия — в соединениях с органическими лигандами, обладающими восстановительными свойствами. Степени окисления +1 и 0 у всех элементов реализуются весьма редко (в карбонильных соединениях).

Как типичные переходные элементы эти металлы имеют частично заполненные *d*-орбитали, вследствие чего они легко образуют комплексные соединения с различными степенями окисления, лигандами и координационными числами. Комплексные соединения палладиево-платиновых металлов, как правило, окрашены и очень прочны.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие степени окисления наиболее характерны для элементов триады железа и какова общая закономерность в изменении стабильных степеней окисления в ряду  $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ ? Приведите примеры и дайте обоснование этой закономерности.

2. Какие оксиды образуют железо, кобальт и никель при сгорании в кислороде? Какие выводы о сравнительной устойчивости различных степеней окисления для этих элементов можно сделать на основании этого факта?

3. Какими способами можно получить гидроксиды  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ? Чем различается их взаимодействие с кислотами?

4. Чем можно объяснить большое разнообразие солей и комплексных соединений для элементов триады железа?

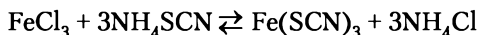
5. В чем заключаются и чем обусловлены особенности электронного строения палладиево-платиновых элементов? Чем обусловлена близость атомных радиусов, потенциалов ионизации и электроотрицательностей этих элементов? Как это сказывается на их свойствах?

6. Охарактеризуйте отношение палладиево-платиновых элементов к агрессивным средам (кислотам и щелочам). Запишите уравнения протекающих реакций.

### Примеры решения задач

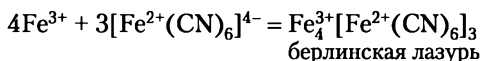
1. Как можно обнаружить катионы трех- и двухзарядного железа?

*Решение.* Трехвалентный катион  $\text{Fe}^{3+}$  можно обнаружить при использовании реакции между хлоридом железа(III)  $\text{FeCl}_3$  и роданидом аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , протекающей по уравнению:

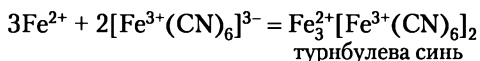


Образующийся в результате реакции роданид железа(III)  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  имеет интенсивную красную окраску. По изменению интенсивности окраски водного раствора можно судить о его концентрации.

Трехвалентный катион  $\text{Fe}^{3+}$  образует с гексацианоферратом(II) калия интенсивно синюю соль трехвалентного железа  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , названную «берлинской лазурью» и являющуюся красящим пигментом. Эта реакция часто используется для открытия ионов  $\text{Fe}^{3+}$ :

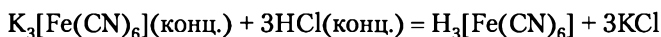


При определении наличия катионов  $\text{Fe}^{2+}$  применяют красную кровяную соль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , образующую соединение синего цвета — турбулеву синь:



2. Как можно получить комплексную гексацианжелезную(III) кислоту? Является ли она сильной кислотой?

*Решение.* Гексацианжелезную(III)  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  кислоту можно получить в реакции концентрированных растворов  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{HCl}$ :



которая как сильный электролит является сильной кислотой на всех трех ступенях диссоциации комплексного соединения (см. гл. 5).

### Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите электронную конфигурацию валентных электронов в основном и возбужденном состояниях для металлов групп 8—10 (железо — кобальт — никель). С помощью каких качественных реакций можно обнаружить катион  $\text{Fe}^{3+}$ ?

2. Каковы источники промышленного сырья химических элементов групп 8–10 (железо — кобальт — никель)? Напишите уравнения реакций получения металлов, оксидов и гидроксидов химических элементов групп 8–10 в разных степенях окисления.
3. Каковы способы получения простых веществ химических элементов группы 8–10? Напишите уравнения реакций.
4. Что представляет собой электрический ток? Почему сохраняется вещество проводов электросети (железо, алюминий) при передаче электрического тока? Как с помощью полупроводниковых систем можно изменять его направление? Как работают полупроводниковые диоды и транзисторы? Приведите объяснение (см. параграф 1.4).
5. Чем различаются по химическим свойствам оксиды и гидроксиды химических элементов триады железа составов ЭО и Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>? Какими способами их можно получить? Приведите уравнения реакций.
6. Что такое ферриты? К какому классу соединений относятся ферриты металлов в степени окисления +3? Что структурно представляет собой оксид формулы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>?
7. Напишите химические формулы «желтой» и «красной кровяной» солей. Почему эти соединения имеют такие тривиальные названия? Для какого комплексного соединения константа нестойкости будет меньше и почему? Как их применяют в качественном анализе? Приведите уравнения реакций.
8. В чем проявляется кислотная природа высших оксидов рутения и осмия? Приведите уравнения реакций.
9. При окислении молярной массы персульфида железа(II) FeS<sub>2</sub> азотной кислотой кислота восстанавливается до NO<sub>2</sub>, а железо и сера окисляются соответственно до степеней окисления +3 и +6. Приведите уравнения реакций. Сколько молей азотной кислоты необходимо для реакций?
10. Феррат калия K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> окисляет хлороводородную кислоту с выделением хлора. Сколько молей феррата калия требуется для образования молярного объема хлора (нормальные условия)? Приведите уравнение реакции.
11. Окисляя гексацианоферрат(II) калия дихроматом калия в сернокислой среде, получают гексацианоферрат(III) калия. Приведите уравнения реакции. Чему равна сумма коэффициентов в уравнении этой реакции?
12. Какими способами можно получить гидроксиды Fe(OH)<sub>3</sub>, Co(OH)<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>3</sub>? Приведите уравнения реакций. Чем различается их взаимодействие с кислотами?
13. Чем можно объяснить большое разнообразие солей и комплексных соединений для элементов триады железа? Приведите примеры веществ.
14. Какие степени окисления характерны для родия и иридия? Какие формы оксидов и гидроксидов известны для этих элементов? Какими свойствами они обладают? Какие оксиды и соответствующие им гидратные формы известны для палладия и платины? Какими свойствами они обладают?
- Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие соединения образуются при действии на железо 2%-ного раствора азотной кислоты HNO<sub>3</sub>: а) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; б) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; в) NO; г) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; д) H<sub>2</sub>O?  
1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.
2. Какие соединения образуются при сплавлении оксида железа(III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с карбонатом натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: а) Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; б) Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>; в) CO<sub>2</sub>; г) NaFeO<sub>2</sub>; д) Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>?  
1) а, г, д; 2) в, г; 3) а, в, д; 4) б, г; 5) в, д.

3. Какие продукты получаются при термическом разложении нитрата кобальта(III)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ : а)  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{NO}_2$ ; в)  $\text{O}_2$ ; г)  $\text{CoO}$ ; д)  $\text{NO}$ ?

1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, в; 5) б, в, д.

4. Какие соединения образуются в результате взаимодействия гидроксида никеля(II)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  с бромом  $\text{Br}_2$  в щелочной среде ( $\text{NaOH}$ ): а)  $\text{NaBr}$ ; б)  $\text{NiO}$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{NiBr}_2$ ; д)  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ?

1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Растворы каких реактивов являются реагентами для качественных реакций на ион  $\text{Fe}^{3+}$ : а)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; б)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; в)  $\text{KCN}$ ; г)  $\text{KCNS}$ ; д)  $\text{KMnO}_4$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при одновременном сплавлении оксида железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с нитратом  $\text{KNO}_3$  и гидроксидом  $\text{KOH}$ : а)  $\text{KFeO}_2$ ; б)  $\text{K}_3\text{FeO}_3$ ; в)  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{KNO}_2$ ?

1) в, г, д; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) а, б, г; 5) а, в, д.

7. Какие соединения образуются при нагревании палладия в концентрированной серной кислоте  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : а)  $\text{PdSO}_4$ ; б)  $\text{Pd}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в)  $\text{SO}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{S}$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

8. Какие соединения образуются при растворении платины в «царской водке»: а)  $\text{PtCl}_4$ ; б)  $\text{NO}$ ; в)  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при взаимодействии гидроксида родия(III)  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  с хлороводородной (соляной) кислотой  $\text{HCl}$ : а)  $\text{RhCl}_3$ ; б)  $\text{RhCl}_2$ ; в)  $\text{Cl}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ ?

1) г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются при прокаливании гексахлорплатината аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ : а)  $\text{Pt}$ ; б)  $\text{Cl}_2$ ; в)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; г)  $\text{NH}_3$ ; д)  $\text{PtCl}_4$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, б, в; 5) в, д.

## Глава 19

### ГРУППА 11: МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО, РЕНТГЕНИЙ

**Медь** относится к числу металлов, известных с глубокой древности. Раннему знакомству человека с медью способствовало то, что она встречается в природе в свободном состоянии в виде самородков, которые иногда достигают значительных размеров. Благодаря легкой восстанавливаемости оксидов и карбонатов медь была, по-видимому, первым металлом, который человек научился восстанавливать из серосодержащих и кислородных соединений, имеющих в рудах. Латинское название меди (купрум), возможно, происходит от названия острова Кипр, где древние греки добывали медную руду.

**Серебро и золото** известны человечеству также с древнейших времен. «Благородство» серебра и золота, как и их соседей по периоду палладия и платины, проявляется в способности пребывать в природе в самородном состоянии. Серебро и золото в самородном состоянии не приходится выплавлять из руды. В Средние века серебро и его соединения были очень популярны среди алхимиков. С середины XIII в. серебро (аргентум; начало слова с *ар-* отражает происхождение из земли, *гентум* от *γενναο*, греч. «рождаю») становится традиционным материалом для изготовления посуды. Кроме того, серебро и по сей день используется для чеканки монет.

Медь Cu, серебро Ag и золото Au являются предпоследними *d*-элементами в четвертом — шестом периодах. Общей электронной формулой должна была бы быть  $d^9s^2$ , но ввиду большой устойчивости почти законченного подуровня *d* *s*-электроны переходят на подуровень *d*, заполняя его полностью.

Электронная конфигурация атомов меди  $3d^{10}4s^1$ . Аналогичное перераспределение электронов *s*-подуровня характеризует соответственно атомы серебра  $4d^{10}5s^1$  и золота  $5d^{10}6s^1$ . Казалось бы, они могут быть отнесены к *s*-металлам, однако наличие полностью заполненного *d*-подуровня резко отличает их от *s*-металлов.

Химический элемент рентгений радиоактивен, и его химические свойства не рассматриваются.

#### Нахождение в природе

Содержание меди в земной коре составляет 0,03%, серебра —  $1 \cdot 10^{-5}\%$  и золота —  $5 \cdot 10^{-7}\%$ .

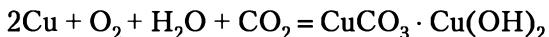
Медь содержится в соединениях: куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , медный блеск  $\text{Cu}_2\text{S}$ , медный колчедан  $\text{CuFeS}_2$ , малахит  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , лазурит и в других карбонатах. Серебро находится в самородном состоянии и в соединениях: аргенит или серебряный блеск  $\text{Ag}_2\text{S}$ , кроме того оно сопутствует

меди и свинцу в их сульфидных рудах. Золото в соединениях встречается редко, однако руда калаверит  $\text{AuTe}_2$  является промышленной. В свободном виде оно бывает россыпное в виде золотиносных песков и жильное с вкраплениями в кварц и иные горные породы. Добыча меди из минералов затруднена из-за малой концентрации, чему предшествует обогащение или концентрирование с применением не только селективной флотации, но и поверхностно-активных веществ.

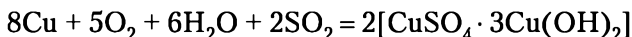
Очистка меди ведется электролитическим способом: «черновая» медь растворяется на аноде, а на катоде выделяется чистая медь. Примеси цинка и железа остаются в растворе. Выделенные из шлама серебро и золото окупают все расходы на электролитическую очистку меди.

### Химические свойства

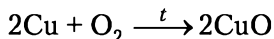
Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду  $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$  быстро уменьшается. Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых (карбонатных) солей:



В присутствии в воздухе оксида серы(IV) образуется основной сульфат меди:



С кислородом при нагревании непосредственно соединяется только медь:

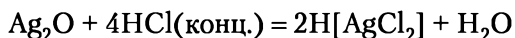
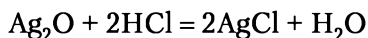


с серой реагирует не только  $\text{Cu}$ , но и  $\text{Ag}$ . С водородом, азотом и углеродом металлы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$  не реагируют даже при высокой температуре.

В соединениях серебро преимущественно одновалентно, медь — одно- и двухвалентна, золото — одно- и трехвалентно. Более устойчивыми и практически важными являются в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Устойчивость их в ряду  $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$  растет.

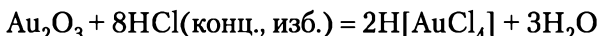
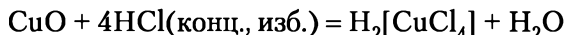
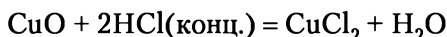
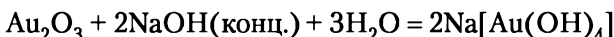
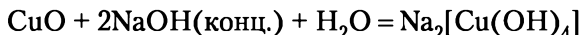
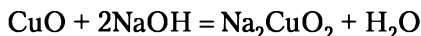
**Оксиды.** Элементы группы меди образуют следующие оксиды:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Au}_2\text{O}$  и  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Все оксиды — твердые окрашенные вещества, практически нерастворимые в воде. Оксиды серебра и золота термически нестойки.

Оксид серебра(I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  проявляет основной характер, реагируя с кислотами. При взаимодействии этого вещества с разбавленной хлороводородной кислотой образуется плохо растворимый хлорид серебра  $\text{AgCl}$ , а с избытком концентрированной хлороводородной кислоты — водорастворимое комплексное соединение  $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ :

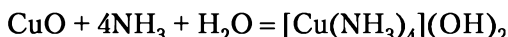
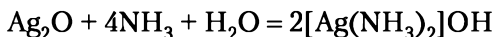




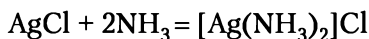
Оксиды меди и золота проявляют амфотерные свойства, причем у  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  ярче выражен основной характер, а у  $\text{Au}_2\text{O}$ ,  $\text{Au}_2\text{O}_3$  — кислотный. При взаимодействии со щелочами они образуют гидроксо-, оксокупраты и гидроксоаураты, а с избытком концентрированных галогенопроизводных кислот — галогенокомплексы общих формул  $[\text{ЭHal}_2]^-$ ,  $[\text{ЭHal}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ЭHal}_4]^-$ :



Оксиды одновалентных элементов  $\text{Э}_2\text{O}$ , а также  $\text{CuO}$  легко растворяются в водном растворе аммиака с образованием устойчивых аммиокомплексов типа  $[\text{Э}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :



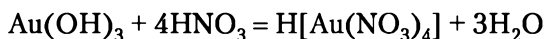
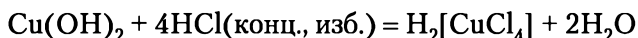
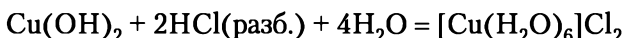
Аналогично протекает реакция растворения хлорида серебра в растворах аммиака:



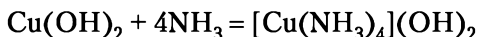
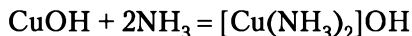
Растворение происходит в результате образования комплексных ионов, которые в водных растворах диссоциируют как электролиты.

**Гидроксиды.** Из гидроксидов элементов группы 11 известны гидроксиды  $\text{Cu(I и II)}$  и  $\text{Au(III)}$ . Гидроксиды  $\text{AgOH}$  и  $\text{AuOH}$  существуют только в очень разбавленных растворах, и при выделении из них при комнатной температуре разлагаются соответственно на  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Au}_2\text{O}$  с отделением воды.

Гидроксиды меди(II) и золота(III) амфотерны. При взаимодействии со щелочами образуются анионные комплексы: гидроксокупраты(I и II) и гидроксоаураты(III). При растворении в кислотах  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  может образовывать как катионные, так и анионные комплексы,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  — только анионные:

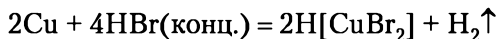
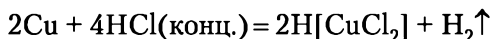


Гидроксиды меди растворяются в водном растворе аммиака в результате образования комплексных аммиакатов:



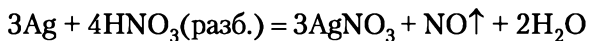
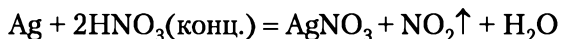
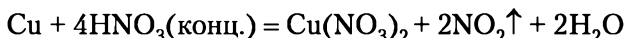
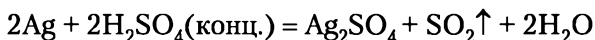
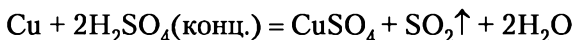
**Реакции с галогенами.** Медь легко соединяется с галогенами при обычной температуре. В случае серебра реакция протекает медленно, а золото реагирует с сухими галогенами только при нагревании.

**Реакции с кислотами.** В ряду стандартных электродных потенциалов эти металлы находятся после водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото — дальше всех иных металлов. Поэтому в водных растворах таких кислот, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др., при отсутствии окислителей не растворяется даже медь. Однако с концентрированными хлороводородной и бромоводородной кислотами медь реагирует, проявляя валентность 1 и образуя комплексные соединения:

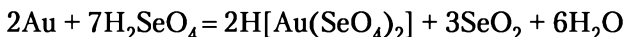


Устойчивее бромидный комплекс.

В кислородсодержащих кислотах, являющихся окислителями ( $\text{HNO}_3$  и т.п.), медь и серебро растворяются легко без выделения водорода:



а золото растворяется лишь в том случае, если окислительные свойства кислоты выражены особенно сильно, в частности при взаимодействии с селеновой кислотой:

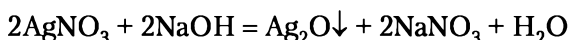


**Важнейшие соли кислородсодержащих кислот.** Соли меди и серебра кислородсодержащих кислот в основном получают действием соответствующих кислот непосредственно на металлы, их оксиды или другие их неорганические соединения. Исключение составляет сульфат меди(I)  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , который получают нагреванием сульфата меди(II) с медью, а также карбонаты — получаемые взаимодействием соответствующих нитратов с карбонатом или гидрокарбонатом натрия.

Соли серебра(I) разлагаются при нагревании выше 300°C:



В основном, соли серебра кислородсодержащих кислот нерастворимы в воде за исключением **нитрата серебра**  $\text{AgNO}_3$ , что обуславливает широкое применение этого соединения в качестве реактива для получения различных соединений серебра. Интересным фактом является то, что при добавлении к раствору  $\text{AgNO}_3$  щелочи образуется не гидроксид серебра  $\text{AgOH}$ , который разлагается при комнатной температуре, а темно-коричневый оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ :

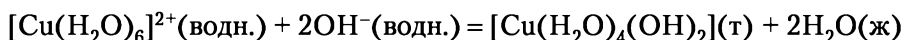


Для сульфата  $\text{Cu(I)}$ , также нерастворимого в воде, характерно диспропорционирование:

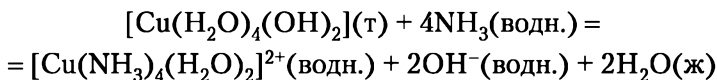


Кристаллогидраты для солей  $\text{Cu(I)}$  не характерны, так как аквакомплексы  $\text{Cu(I)}$  малостойки. Для  $\text{Cu(II)}$ , напротив, очень характерны аквакомплексы голубого цвета типа  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (безводные соли  $\text{Cu(II)}$  чаще всего бесцветны либо окрашены в темно-коричневый или черный цвет). Поэтому соли кислородсодержащих кислот меди(II) часто выделяются из водных растворов в форме кристаллогидратов. Например, сульфат меди(II) из водных растворов кристаллизуется в виде голубых кристаллов пентагидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Тривиальное название соли — «медный купорос». В  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  четыре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в четырехугольной плоскости относительно центрального атома меди, пятая молекула играет мостиковую роль вместе с анионом  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , что встречается и в структурах других кристаллогидратов с нечетным количеством молекул кристаллизационной воды. При нагревании  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  сначала отщепляется внутрисферная вода (105°C), а при более высокой температуре (260°C) — пятая молекула из внешней сферы комплексного соединения, поскольку имеет, по-видимому, определенную связь с сульфат-ионом. Оказывается, что связь  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{H}_2\text{O}$  во внутренней сфере, более прочна по сравнению со связью  $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ .

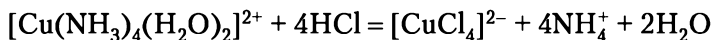
При добавлении раствора щелочи к раствору  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок гидратированный гидроксид меди(II) голубого цвета:



Если в качестве основания используется водный аммиачный раствор, то получаемый гидратированный гидроксид меди(II) растворяется в избытке аммиака и образуется ярко-синий диакватетраамминовый комплекс:

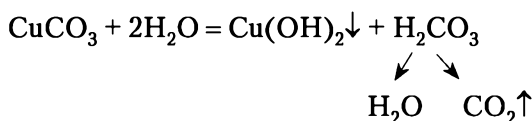


В реакции аммиачных комплексных катионов меди с концентрированной  $\text{HCl}$  происходит замена лигандов среднего поля  $\text{NH}_3$  на лиганды слабого поля  $\text{Cl}^-$  с образованием тетрахлоркупрата(II) желтого цвета. Хлороводородная кислота выводит из внутренней сферы комплексного иона  $\text{NH}_3$ , разрушая комплексный ион и образуя устойчивый ион аммония  $\text{NH}_4^+$ :

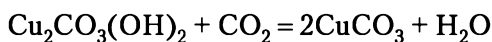


**Нитрат меди(II)**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  выделяется из водных растворов в виде гексакристаллогидрата  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , переходящего при нагревании в  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Эти соли имеют синий цвет. Безводный нитрат  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  окраски не имеет.

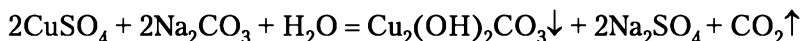
Нормальный **карбонат меди** не удалось получить из водного раствора из-за интенсивно протекающего гидролиза соли:



Его можно синтезировать при нагревании  $\text{CuO}$  или основного карбоната меди (малахита)  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  в атмосфере диоксида углерода:



Основной карбонат меди получают, действуя на водные растворы солей  $\text{Cu}(\text{II})$  карбонатом натрия или калия:



Двухвалентные соли меди в кислых средах при действии восстановителей восстанавливаются в соли одновалентной меди:

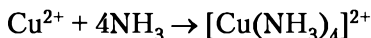


К малорастворимым солям меди относятся кристаллогидраты ортофосфата  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , оксалата  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (соль двухосновной щавелевой кислоты) и некоторые другие. Соли серебра представлены ортофосфатом  $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$ , хорошо растворимым в воде.

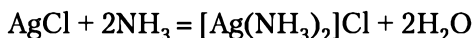
**Нитраты и сульфаты Au(III)** существуют только в концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При разбавлении водой соли гидролизуются до  $\text{Au}(\text{OH})_3\downarrow$ . При медленном упаривании  $\text{Au}(\text{OH})_3$  в растворе с концентрированной  $\text{HNO}_3$  образуется трикристаллогидрат  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В реакциях с калийными солями получены растворимые комплексные соли нитро- и сульфатауратов  $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  и  $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$ .

**Аммиакаты** — продукты взаимодействия солей с аммиаком, являющиеся комплексными соединениями. Их получают либо взаимодействием солей с  $\text{NH}_3$  в водном растворе, либо действием газообразного или жид-

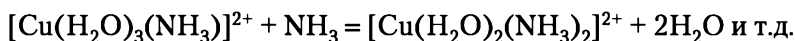
кого  $\text{NH}_3$  на твердые соли. Например, аммиачный комплекс меди(II) с КЧ 4 образуется в результате реакции



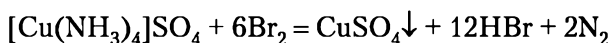
Для серебра, как и для меди, наиболее характерным является катион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  с КЧ 2, образующийся при воздействии аммиака на соли серебра:



Образование аминокомплексов в водных растворах происходит путем последовательного замещения молекул воды во внутренней сфере аквакомплексов на молекулы аммиака:



Аммиакаты разрушаются при любых воздействиях, которые удаляют (при нагревании) или разрушают (действием окислителя) молекулу аммиака, переводят аммиак в кислотной среде в катион аммония (катион аммония не содержит неподеленных пар электронов и поэтому не может выполнять функции лиганда) либо связывают центральный атом комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:



При помощи восстановления аммиачных растворов солей серебра могут быть получены плотно пристающие к стеклу тонкие пленки атомарного металлического Ag. На этом основано производство зеркал. Обычно для серебрения стекла применяются два свежеприготовленных раствора. Раствор (А) готовится следующим образом. К раствору 6 г  $\text{AgNO}_3$  в 100 мл воды добавляют водный аммиак до растворения первоначально образующегося осадка, затем приливают 70 мл 3%-ного раствора  $\text{NaOH}$  и снова водный аммиак до полного прояснения раствора (без избытка). Последний разбавляют водой до 500 мл. Раствор (Б) готовится следующим образом. Раствор 1,3 г глюкозы в 25 мл воды (к которой добавлена одна капля концентрированной кислоты  $\text{HNO}_3$ ) кипятят 2 мин, охлаждают и разбавляют равным объемом спирта (этанола). Перед самым употреблением растворы А и Б смешивают в соотношении 10 : 1. Плотная пленка серебра осаждается на стекле примерно через 30 мин (предварительно тщательно очищенном обработкой горячей смесью  $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (азотная кислота плюс дихромат калия), затем дистиллированной водой и, наконец, этанолом). При необходимости получения более толстого слоя Ag обработку повторяют со свежими порциями растворов еще один или два раза. Образовавшийся осадок серебра промывают водой и спиртом.

Раствором  $\text{AgNO}_3$  в водном аммиаке иногда пользуются для нанесения несмываемых при стирке меток на белье. Проявление и закрепление метки

достигается путем немедленного проглаживания помеченного места горячим утюгом. В случае необходимости снятия такой метки это может быть осуществлено обработкой ее крепким раствором KI с последующей промывкой водой.

Свойство легко образовывать комплексы металлической медью используется практически для чистки медных изделий с помощью аммиачного раствора хлорида аммония. Водорастворимые комплексные соединения меди легко смываются водой.

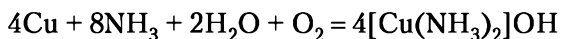
Лучшим растворителем для золота является насыщенная хлором хлороводородная кислота, взаимодействующая по уравнению



Хорошо растворяет золото также «царская водка»:



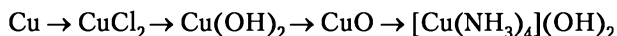
По отношению к сильным щелочам элементы группы меди устойчивы. Медь в присутствии кислорода в реакции с водным раствором  $\text{NH}_3$  образует растворимый в воде аммиачный комплекс со степенью окисления меди +1:



Окислительный процесс затем продолжается до образования водорастворимого комплексного соединения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  со степенью окисления меди +2 с изменением цвета на темно-синий. В целом, среди катионных комплексов меди особенно устойчивы аммиакаты типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  (бесцветный) и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (темно-синий).

### Вопросы и задания для самоконтроля

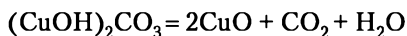
1. Каковы общие принципы извлечения меди, серебра и золота из природных соединений и их рафинирования?
2. На каком характерном для *d*-элементов свойстве серебра и золота основан цианидный способ их извлечения из руд в промышленности? Приведите уравнения соответствующих реакций.
3. Какие функции выполняют азотная и соляная кислоты при химическом растворении золота в «царской водке»?
4. При растворении металлического золота в «царской водке» невозможно получить  $\text{AuCl}_3$ . Объясните, почему.
5. Почему соединения серебра нужно хранить в темных склянках?
6. Какие степени окисления являются характерными для меди? Приведите примеры соединений меди в данных степенях окисления.
7. Какой из реактивов позволит перевести металлическую медь в растворимое состояние:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ ,  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ? Напишите уравнения реакций.
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



### Примеры решения задач

1. Получается ли оксид меди(II) при прокаливании малахита?

*Решение.* Да, получается при прокаливании основного карбоната — малахита:

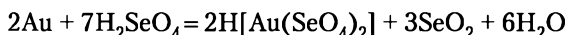


2. Из каких минералов получают медь?

*Решение.* Медь входит более чем в 198 минералов, из которых для промышленности важны только 17, преимущественно в виде сульфидов, фосфатов, силикатов, карбонатов, сульфатов. Главными рудными минералами являются: сульфиды — халькопирит (медный колчедан)  $\text{CuFeS}_2$ , ковеллин  $\text{CuS}$ , борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , халькозин (медный блеск)  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; оксид — куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  и карбонаты — малахит  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , азурит  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

3. В чем растворяется золото?

*Решение.* Золото растворяется в смеси сильных кислот и в селеновой кислоте с образованием комплексных электролитов. Например:



Лучшим растворителем для золота является насыщенная хлором хлороводородная кислота:



Хорошо растворяет золото также «царская водка» (смесь концентрированных азотной и хлороводородной кислот):



В этой реакции при взаимодействии компонентов «царской водки» сначала промежуточно образуются хлорид нитрозила  $\text{ClNO}$  и молекулярный хлор:

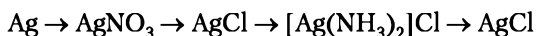


далее хлор выполняет роль окислителя.

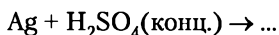
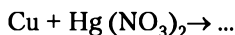
### Задачи для самостоятельного решения

1. Хлорид серебра растворяется в водном растворе тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Дайте этому объяснение и напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

2. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



3. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



4. Золото растворяется в «царской водке» и в селеновой кислоте, приобретая при этом высшую степень окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

5. В каких условиях образуются двухатомные молекулы металлов группы 11?



6. Напишите конфигурации валентных электронов в основном и возбужденном состояниях для металлов группы 11. Какую валентность в соединениях проявляют эти металлы?

7. Какая электронная формула внешнего ( $n$ ) и предвнешнего ( $(n - 1)d$ ) энергетических уровней соответствует строению атома меди в невозбужденном состоянии?

8. Почему металлы группы 11 в природных условиях могут находиться в виде простых веществ и в чистом виде?

9. Какие имеются способы получения чистых металлов группы 11?

10. Напишите уравнение химического растворения золота в «царской водке» в виде полуреакций и в молекулярном виде.

11. Какие химические элементы группы 11 проявляют амфотерные свойства? Приведите уравнения реакций.

12. Какие степени окисления являются характерными для меди? Приведите примеры соединений меди в характерных степенях окисления. Объясните причины устойчивости степеней окисления +1 у серебра и +3 у золота.

13. К нитрату серебра  $\text{AgNO}_3$  прилили водный раствор щелочи. Какое соединение выпало в осадок? Напишите уравнение реакции. Приведите уравнения реакций получения оксидов меди, серебра и золота в разных степенях окисления.

14. Какие из элементов группы 11 растворяются в концентрированной азотной кислоте и непосредственно реагируют с кислородом? Приведите уравнения реакций.

15. Приведите промышленные способы получения золота. Каким металлом в промышленном способе получения восстанавливается золото из его цианидного комплекса? Напишите уравнение реакции.

16. Какие соединения образуются при взаимодействии бромида серебра  $\text{AgBr}$  с избытком тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ? Напишите уравнение реакции в виде полуреакций и в молекулярном виде.

17. Какие соединения образуются при взаимодействии сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$  с иодидом калия  $\text{KI}$ ? Напишите уравнение реакции.

18. Какие соединения образуются при совместном гидролизе хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$  и карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

19. Как химическая энергия превращается в электрическую на примере медно-цинкового гальванического элемента? Как рассчитывают электродвижущую силу (ЭДС) элемента? Рассчитайте ЭДС медно-цинкового гальванического элемента в стандартных условиях.

20. Какова структура пентагидрата сульфата меди(II) и других подобных кристаллогидратов?

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие из элементов группы 11 растворяются в концентрированной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$ ?

1) Только медь; 2) только серебро; 3) только золото; 4) медь и серебро; 5) медь, серебро и золото.

2. Какие из элементов группы 11 непосредственно реагируют с кислородом?

1) Только медь; 2) только серебро; 3) только золото; 4) медь и серебро; 5) медь, серебро и золото.

3. Какое соединение выпадает в осадок при действии на раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  щелочей?

1) Гидроксид серебра  $\text{AgOH}$ ; 2) оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; 3) пероксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ; 4) основной нитрат серебра  $\text{Ag}(\text{OH})\text{NO}_3$ ; 5) серебро.

4. Каким металлом в промышленном способе производства восстанавливается золото из его цианидного комплекса?

1) Медью; 2) цинком; 3) кальцием; 4) натрием; 5) железом.

5. Какие соединения образуются в результате воздействия сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  на серебро на открытом воздухе: а)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{S}$ ; г)  $\text{H}_2$ ; д)  $\text{SO}_2$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии бромида серебра  $\text{KBr}$  с избытком тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : а)  $\text{NaBr}$ ; б)  $\text{Ag}$ ; в)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ; г)  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; д)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ?

1) в, г, д; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$  с иодидом калия  $\text{KI}$ : а)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{CuI}_2$ ; в)  $\text{Cu}$ ; г)  $\text{CuI}$ ; д)  $\text{I}_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

8. Какие соединения образуются при растворении золота в «царской водке»: а)  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ; б)  $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ ; в)  $\text{HAuO}_2$ ; г)  $\text{NO}$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при совместном гидролизе хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$  и карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : а)  $\text{KCl}$ ; б)  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ; в)  $\text{CO}_2$ ; г)  $\text{CuCO}_3$ ; д)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ?

1) в, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, б, в; 5) в, д.

10. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в результате реакции взаимодействия тетрахлороаурата(III) водорода (золотохлористоводородной кислоты)  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  и иодида калия  $\text{KI}$ ?

1) Хлорид калия  $\text{KCl}$ ; 2) иодид золота(I)  $\text{AuI}$ ; 3) иодид золота(III)  $\text{AuI}_3$ ; 4) хлороводородная (соляная) кислота  $\text{HCl}$ ; 5) иод  $\text{I}_2$ .

## Глава 20

### ГРУППА 12: ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ, КОПЕРНИЦИЙ

Элементы группы 12 имеют полностью завершенную электронную  $(n-1)d$ -оболочку, а на внешнем энергетическом уровне находятся по два  $s$ -электрона.

	Zn	Cd	Hg
Электронная конфигурация	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
Содержание в земной коре, %	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
ОЗО	1,5	1,7	1,8

Название нового химического элемента — **коперниций** ( $Z = 112$ ) было дано в 2006 г. Он является  $\alpha$ -излучателем с периодом полураспада 32 с. Элемент назван в честь Н. Коперника. Свойства его изучаются.

#### Нахождение в природе и получение в свободном виде

Известны 66 минералов **цинка**, важнейшие из них — цинкит  $\text{ZnO}$ , сфалерит (цинковая обманка)  $\text{ZnS}$ , виллемит  $\text{ZnO}$  (57,83–72,11%) +  $\text{SiO}_2$  (26,55–27,97%), смитсонит  $\text{ZnCO}_3$ , франклинит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Главные залежи сфалерита находятся в США, Мексике, Великобритании и в других странах Европы. Разнообразные примеси придают сфалериту всевозможные цвета. Видимо, за это минерал называли цинковой обманкой. На Алтае встречается полосатая смесь цинковой обманки и бурого шпата («бурундучная» руда). Месторождения цинка имеются в 70 странах мира. Крупнейшие запасы цинковых руд находятся в России, Австралии, Казахстане, Канаде и Китае.

**Кадмий** — редкий и рассеянный элемент. Он в основном находится в виде примесей в полиметаллических рудах цинка, свинца и меди. Минерал сфелерит  $\text{ZnS}$  местами содержит до 0,5–1% Cd и максимально до 5%. Реже встречается гринокит (кадмиевая обманка)  $\text{CdS}$ . В биосфере известны три очень редких самостоятельных минерала кадмия — карбонат  $\text{CdCO}_3$  (отавит), оксид  $\text{CdO}$  (монтепонит) и селенид  $\text{CdSe}$ . Общие мировые ресурсы кадмия оцениваются в 20 млн т, промышленные — в 600 тыс. т.

**Ртуть** принадлежит к числу весьма редких элементов. Из  $d$ -металлов только ртуть встречается в свободном состоянии. Твердую ртуть впервые получили в 1759 г. петербургские академики И. А. Браун и М. В. Ломоносов. Ученым удалось заморозить ртуть в смеси из снега и концентрированной азотной кислоты. В опытах М. В. Ломоносова ртуть оказалась ковкой,

как свинец. Ртуть — единственный металл, находящийся в природе в жидком состоянии ( $T_{\text{пл}} = -38,7^{\circ}\text{C}$ ).

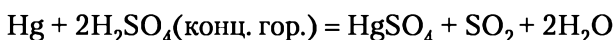
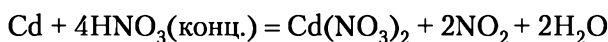
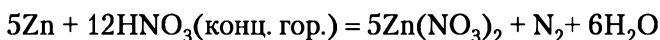
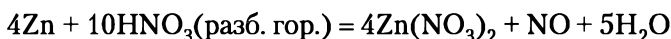
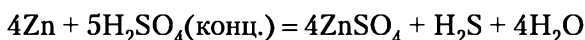
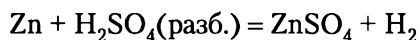
Ее среднее содержание в земной коре (кларк) близко к  $4,5 \cdot 10^{-6}\%$ . Важную роль в геохимии ртути играет ее миграция в газообразном состоянии и в водных растворах. В земной коре ртуть преимущественно рассеяна; осаждается из горячих подземных вод, образуя ртутные руды (содержание ртути в них составляет несколько процентов). Самородная ртуть, встречающаяся в природе, образуется при окислении киновари  $\text{HgS}$  в сульфат и разложении последнего при вулканических извержениях (редко), а также гидротермальным путем (выделяется из водных растворов).

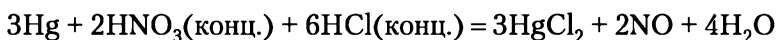
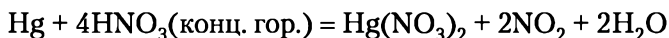
Известны 35 ртутных минералов; главнейший из них — киноварь  $\text{HgS}$  — источник промышленной добычи и сырье для получения жидкого металла ртути. Помимо общеизвестной киновари существует так называемая кровь дракона как включение в виде красных «звездочек» в гранитные структуры. В России известны 23 месторождения ртути. Значительными ресурсами обладают Япония, Боливия, Перу, КНР, Словакия. Содержание ртути в рудах колеблется в пределах от 0,05 до 6—7%.

### Химические свойства

Для цинка и кадмия в соединениях реальна только степень окисления +2. Для ртути термодинамическая вероятность образования степеней окисления +1 и +2 приблизительно одинакова. Наличие в этой группе *d*-металлов законченного набора электронов в *d*-подуровне и заполнение *s*-подуровня отличает их по свойствам от *s*-металлов. Активность металлов этой группы уменьшается по группе сверху вниз, что объясняется эффектом проникновения, например, у ртути  $6s^2$ -электронных облаков под экраном из *d* и *f*-электронных облаков с явлением сжатия (атомные радиусы кадмия и ртути практически одинаковы — 0,156 и 0,160 нм).

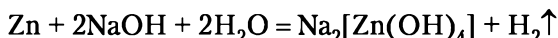
На воздухе цинк и кадмий покрываются тончайшей оксидной пленкой, при нагревании образуют оксиды ЭО. В ряду напряжений они расположены до водорода, а ртуть — за водородом. Поэтому  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  вытесняют водород из разбавленных растворов кислот-неокислителей. Ртуть же взаимодействует только с кислотами-окислителями, причем при избытке ртути образуются соли  $\text{Hg}_2^{2+}$ , а при недостатке —  $\text{Hg}^{2+}$ . Цинк и кадмий с кислотами-окислителями образуют соответствующие соли без выделения водорода.



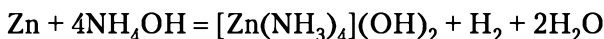


При взаимодействии с  $\text{HNO}_3$  в зависимости от ее концентрации образуются соответствующие нитраты металлов и различные продукты ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). В реакциях с концентрированной серной кислотой образуются сульфаты металлов и, в зависимости от условий,  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{SO}_2$ .

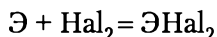
**Цинк** проявляет амфотерные свойства, поэтому может быть переведен в раствор не только взаимодействием с кислотами, но и под действием водных растворов щелочей с выделением водорода и с образованием комплексного соединения:



Цинк растворяется в водных растворах аммиака с образованием водорастворимого аммиачного комплексного соединения:



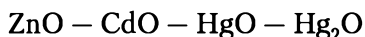
Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с цинком на холоде, но при наличии в реакции паров воды цинк может воспламениться с получением соответствующего галогенида. Кадмий и ртуть непосредственно соединяются с галогенами:



Непосредственно с водородом и азотом металлы группы 12 не реагируют.

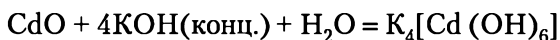
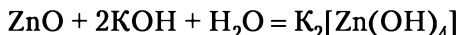
На воздухе при температуре до  $100^\circ\text{C}$  цинк быстро тускнеет, покрываясь поверхностной пленкой *основных карбонатов*  $n\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1$  или  $2$ , которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Однако во влажном воздухе, особенно в присутствии  $\text{CO}_2$ , происходит разрушение металла даже при обычной температуре. Кадмий на воздухе также тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида  $\text{CdO}$ . Ртуть в сухом воздухе (или в атмосфере кислорода) при комнатной температуре сохраняется неограниченно долго.

При сильном нагревании на воздухе или в кислороде цинк и кадмий интенсивно сгорают с образованием соответствующих оксидов  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdO}$ , а ртуть при взаимодействии с кислородом дает два соединения: черный оксид ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{O}$  и красный оксид ртути(II)  $\text{HgO}$ . Все оксиды практически нерастворимы в воде, оксиды ртути термически нестойки. Основные свойства оксидов усиливаются в ряду:

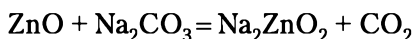


**Оксиды ртути** обладают основными свойствами;  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdO}$  амфотерны, однако кислотные свойства  $\text{CdO}$  проявляются слабо.

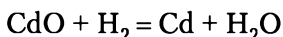
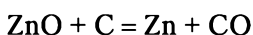
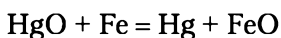
Со щелочами ZnO и CdO образуют гидроксокомплексы типа  $[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2-}$  и  $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{4-}$ :



При сплавлении цинка с карбонатами щелочных металлов получают цинкаты, которые относят к смешанным оксидам:



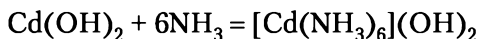
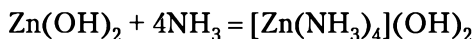
HgO проявляет окислительные свойства; ZnO и CdO восстанавливаются до металлов при действии сильных восстановителей при нагревании:



Гидроксиды  $\text{Э}(\text{OH})_2$  известны для цинка и кадмия. Гидроксиды Hg(I) и Hg(II) неустойчивы и разлагаются в момент образования.

Гидроксиды  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  — белые кристаллические вещества, практически нерастворимы в воде, термически нестойки, при нагревании разлагаются, переходя в оксиды.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  — типичное амфотерное соединение. Амфотерные свойства  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  выражены очень слабо. Однако при длительном кипячении взвеси  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  в концентрированных растворах щелочей образуются гидроксокадматы, например  $\text{K}_4[\text{Cd}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$ , где кадмий находится в анионном комплексе. В отсутствие избытка щелочи они легко разрушаются водой. Ртуть гидроксокомплексов не образует.

Гидроксиды цинка и кадмия легко переводятся в раствор действием водного раствора аммиака вследствие образования аммиакатов:



Галогениды элементов группы 12 ( $\text{ЭHal}_2$ , где Hal — F, Cl, Br, I) в большинстве своем бесцветные, кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (исключение составляют фториды Э(II) и  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ).

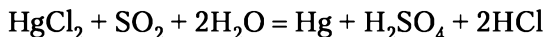
Галогениды ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  — твердые вещества различной окраски, практически нерастворимы в воде. Они неустойчивы, разлагаются, диспропорционируя при нагревании или под действием света:



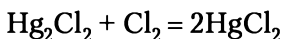
Хлорид  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  называют каломелью (от греч. *kalos* — красивый и *melas* — черный): соль бесцветна, но быстро чернеет в щелочной среде:



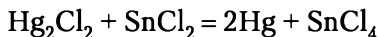
Галогенпроизводные ртути(II) проявляют окислительные свойства. Например:



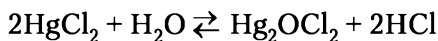
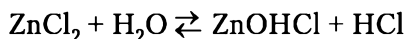
Соединения Hg(I) в зависимости от условий могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность. Например, действием молекулярного хлора каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  окисляется до сулемы  $\text{HgCl}_2$ :



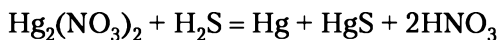
и восстанавливается до металлической ртути при действии  $\text{SnCl}_2$ :



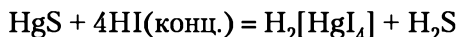
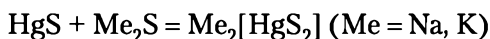
**Галогениды** цинка и кадмия в водных растворах гидролизуются с образованием гидроксо-, а галогениды ртути — оксогалогенидов:



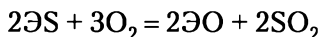
Соединения с серой — **сульфиды** ЭS — это кристаллические вещества различной окраски, практически нерастворимы в воде, термически устойчивы. Неустойчив сульфид Hg(I), который разлагается в момент образования, диспропорционируя:



Реакции комплексообразования с участием сульфидов наиболее характерны для HgS:



Сульфиды элементов группы 12 окисляются кислородом воздуха при нагревании по схеме



### Вопросы и задания для самоконтроля

1. На чем основаны общие принципы получения цинка, кадмия и ртути в промышленности?
2. Как сказываются особенности электронного строения металлов группы 12 на их химических свойствах?
3. Как и почему меняется характер гидроксидов элементов группы 12 с увеличением порядкового номера химического элемента?
4. С помощью каких реакций можно доказать амфотерность оксида и гидроксида цинка? Напишите уравнения этих реакций.
5. Сравните свойства (амфотерность, устойчивость) гидроксидов цинка, кадмия и ртути.

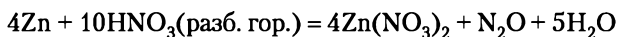
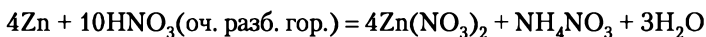
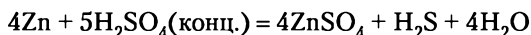


6. Напишите формулы каломели и сулемы. Где они применяются?
7. Как реагируют цинк, кадмий и ртуть с кислотами-окислителями?
8. Как получают и какими свойствами обладают гидроксиды, соли сильных кислот (нитраты, сульфаты), галогениды химических элементов группы 12?
9. Как собирают разлитую ртуть и ее капли?

### Примеры решения задач

1. Как реагируют цинк, кадмий и ртуть с кислотами-окислителями?

*Решение.* Цинк и кадмий с кислотами-окислителями образуют соответствующие соли без выделения водорода и часто с максимальным восстановлением атомов серы и азота. При взаимодействии с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) и с  $\text{HNO}_3$  в зависимости от ее концентрации образуются нитраты металлов и различные продукты ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ):



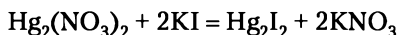
Аналогично реагируют кадмий и ртуть. С серой металлы группы 12 образуют соответствующие сульфиды:  $\text{Э} + \text{S} = \text{ЭС}$ .

2. Как получают каломель и сулему?

*Решение.* Хлорид  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  называют каломелью, что в переводе означает красивый черный, хотя соль бесцветна, но она быстро разлагается и чернеет в щелочной среде:



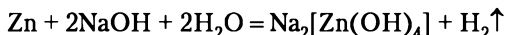
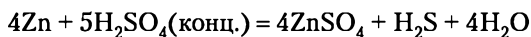
Исходным соединением служит дихлорид  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , получаемый прямым синтезом из элементов. Основным способом получения  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  является процесс нагревания смеси  $\text{HgCl}_2$  со ртутью:  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  или, по аналогии взаимодействием растворов солей  $\text{Hg}(\text{I})$  с галогенидами щелочных металлов, например:



Под действием молекулярного хлора каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  окисляется до сулемы  $\text{HgCl}_2$ . Сулема сильно ядовита и применяется в качестве дезинфицирующего средства в основном для медицинского инструмента.

3. Какие степени окисления имеют металлы группы 12? Проявляют ли простые вещества амфотерные свойства? Как они реагируют с неметаллами: с галогенами и с серой?

*Решение.* Как металлы элементы группы 12 имеют характерные степени окисления 0 и +2. Цинк проявляет амфотерные свойства, поэтому может быть переведен в раствор не только взаимодействием с кислотами, но и под действием водных растворов щелочей:



Сухие галогены фтор, хлор и бром не взаимодействуют с металлическим цинком на холоде, но при наличии в объеме реакции паров воды цинк может воспламениться с образованием соответствующего дигалогенида. Кадмий и ртуть непосредственно соединяются с галогенами:  $\text{Э} + \text{Hal}_2 = \text{ЭHal}_2$ . При взаимодействии с серой металлы группы 12 образуют соответствующие сульфиды:  $\text{Э} + \text{S} = \text{ЭС}$ .

## Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая восстановление серы до нулевой степени окисления.
  2. При постепенном прибавлении водного раствора  $KI$  к раствору  $Hg(NO_3)_2$  образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.
  3. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на водные растворы  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.
  4. Каковы источники промышленного сырья и на чем основаны общие принципы получения цинка, кадмия и ртути в промышленности?
  5. Как изменяется устойчивость однотипных соединений цинка, кадмия и ртути с увеличением порядкового номера элемента и почему это изменение особенно заметно при переходе от кадмия к ртути?
  6. Сравните амфотерность цинка с амфотерностью бериллия (группа 2). Приведите уравнения соответствующих реакций.
  7. Сравните свойства (устойчивость, амфотерность) элементов группы 12 и бериллия (группа 2). Напишите уравнения реакций.
  8. Какой из сульфидов цинка, кадмия и ртути взаимодействует с хлороводородной кислотой? Напишите уравнение реакции.
  9. Как получают каломель и сулему?
  10. Гидроксиды каких из металлов группы 12 неустойчивы при комнатной температуре: 1) только цинка; 2) только кадмия; 3) только ртути; 4) цинка и кадмия; 5) ртути и кадмия? Приведите уравнение реакции.
  11. Какие из перечисленных металлов группы 12 образуют соединения со степенью окисления +1: 1) только ртуть; 2) только кадмий; 3) только цинк; 4) цинк и кадмий; 5) ртуть и кадмий?
  12. Какие соединения образуются при растворении цинка в очень разбавленной азотной кислоте  $HNO_3$ ? Напишите уравнение реакции.
  13. Какие соединения образуются при взаимодействии цинка с избытком концентрированного раствора гидроксида калия? Напишите уравнение реакции.
  14. Какие соединения образуются при взаимодействии кадмия с избытком концентрированного раствора гидроксида калия? Напишите уравнение реакции.
  15. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида цинка  $ZnO$  с водным раствором аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ ? Напишите уравнения реакций.
  16. Напишите общее обозначение конфигурации валентных электронов в основном состоянии для металлов группы 12. Какие степени окисления для них характерны? Какие классы соединений они образуют?
- Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Растворы металлов в каких элементах называются амальгамами?  
1) В галлии; 2) в ртути; 3) в кадмии; 4) в свинце; 5) в олове.
2. Гидроксиды каких из приведенных ниже металлов группы 12 неустойчивы при комнатной температуре?  
1) Только цинка; 2) только кадмия; 3) только ртути; 4) цинка и кадмия; 5) ртути и кадмия.

3. Какие из перечисленных ниже металлов группы 12 образуют соединения со степенью окисления +1?

1) Только ртуть; 2) только кадмий; 3) только цинк; 4) цинк и кадмий; 5) ртуть и кадмий.

4. Какие из перечисленных ниже сульфидов металлов группы 12 растворяются в разбавленных кислотах?

1) Только цинка  $ZnS$ ; 2) только кадмия  $CdS$ ; 3) только ртути  $HgS$ ; 4) цинка  $ZnS$  и кадмия  $CdS$ ; 5) кадмия  $CdS$  и ртути  $HgS$ .

5. Какие соединения образуются при растворении цинка в очень разбавленной азотной кислоте  $HNO_3$ : а)  $Zn(NO_3)_2$ ; б)  $H_2O$ ; в)  $ZnO$ ; г)  $NO$ ; д)  $NH_4NO_3$ ?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии цинка с избытком концентрированного раствора гидроксида калия  $KOH$ : а)  $K_2ZnO_2$ ; б)  $Zn(OH)_2$ ; в)  $H_2$ ; г)  $K_2[Zn(OH)_4]$ ; д)  $O_2$ ?

1) в, г; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии кадмия с избытком концентрированного раствора гидроксида калия  $KOH$ : а)  $K_2CdO_2$ ; б)  $Cd(OH)_2$ ; в)  $H_2$ ; г)  $K_4[Cd(OH)_6]$ ; д)  $O_2$ ?

1) в, г; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

8. Какие соединения образуются при сплавлении цинка с гидроксидом натрия  $NaOH$ : а)  $Na_2ZnO_2$ ; б)  $Zn(OH)_2$ ; в)  $ZnO$ ; г)  $H_2$ ; д)  $Na_2[Zn(OH)_4]$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида цинка  $ZnO$  с водным раствором аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ : а)  $Zn(OH)_2$ ; б)  $Zn(NH_2)_2$ ; в)  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ ; г)  $H_2O$ ; д)  $N_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии нитрата ртути(II)  $Hg(NO_3)_2$  с избытком сульфида калия  $K_2S$ : а)  $HgO$ ; б)  $KNO_3$ ; в)  $K_2[HgS_2]$ ; г)  $HgS$ ; д)  $NO$ .

1) в, г, д; 2) а, г; 3) б, в; 4) а, б, в; 5) в, д.

## Глава 21

### ГРУППА 13: БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ

Элементы группы 13 относятся по электронной конфигурации к *p*-элементам. Бор является неметаллом, остальные элементы — металлы.

На внешнем электронном слое у этих элементов находятся три электрона  $ns^2np^1$ . Поэтому максимальная степень окисления химических элементов группы составляет +3. Галлий, индий и таллий проявляют в соединениях более низкую валентность.

#### Нахождение в природе

**Бор** — довольно распространенный на Земле элемент. Его в 5 раз больше, чем свинца, и в 250 раз больше, чем серебра. Общее содержание бора в земной коре составляет  $3 \cdot 10^{-4}\%$  мас. (28-е место). В природе бор в свободном состоянии не встречается. Важнейшие минералы: бура —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (тетраборат натрия), кернит —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , сассолин (борная кислота) —  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Соединения бора найдены в составе буровых вод нефтеносных месторождений и золы каменных углей, в морской воде, во многих почвах.

По распространенности в природе алюминий занимает третье место после кислорода и кремния и первое — среди металлов. Его содержание в земной коре составляет по массе 8,80%. Входит в состав горных пород (граниты, порфиры, базальты, гнейсы, сланцы), различных глин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , бокситов  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Богатым источником алюминия является нефелин, добываемый на Кольском полуострове. Много алюминия находится в месторождениях Сибири.

Среднее содержание **галлия** в земной коре относительно высокое —  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ , галлий — типичный рассеянный элемент. Практически единственный минерал галлия — галлит  $\text{CuGaS}_2$  очень редок. В нем содержится почти 37% галлия. Галлий встречается и во многих других минералах: в пирите ( $\text{FeS}_2$ ) — 0,001%, цирконе ( $\text{ZrSiO}_4$ ) — 0,001–0,005%, сподумене ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) — 0,001–0,07% и т.д. Значительными запасами галлия обладают Китай, США, Россия, Украина, Казахстан. Обычная валентность галлия и индия равна трем.

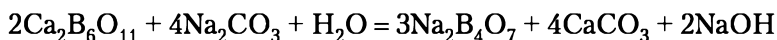
**Индий** — типичный рассеянный элемент, его среднее содержание в литосфере составляет  $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ . Сфалериты, халькопириты и касситериты обогащены индием в среднем более чем в 100 раз (содержание около  $1,4 \cdot 10^{-3}\%$ ).

Среднее содержание таллия в земной коре (кларк)  $4,5 \cdot 10^{-5}\%$ , что более чем в 100 раз превышает содержание золота и в 10 раз — серебра. Таллий является рассеянным элементом — собственные минералы таллия встре-

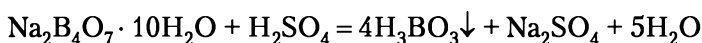
чаются очень редко Гидроксид таллия  $TlOH$  хорошо растворим в воде и является сильным основанием. При наличии сильных окислителей одновалентный таллий окисляется до трехвалентного.

**Простые вещества. Получение. Бор** ( $Z = 5$ ) — кристаллы серовато-черного цвета (очень чистый бор бесцветен). Это чрезвычайно твердое вещество, уступает только алмазу, нитриду углерода, нитриду бора (боразону), карбиду бора. Обладает хрупкостью и полупроводниковыми свойствами (широкозонный полупроводник). Природный бор состоит из двух стабильных изотопов:  $^{10}B$  (19%) и  $^{11}B$  (81%), совершенно сходных по химическим свойствам, но резко различающихся по некоторым физическим качествам. Пластика толщиной 0,1 мм из нуклида бора-10 полностью поглощает тепловые нейтроны; зато такая же пластина из бора-11 совершенно для них «прозрачна».

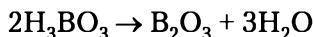
Элементарный бор из природного сырья получают в несколько стадий. В промышленности из природных боратов сплавлением с содой получают буру  $Na_2B_4O_7$ :



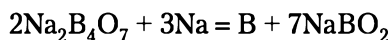
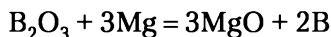
При разложении боратов горячей водой или серной кислотой (в зависимости от их растворимости) получают борную кислоту  $H_3BO_3$ :



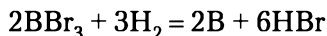
а ее обезвоживанием — борный ангидрид:



Восстановление  $B_2O_3$  или буры металлическим магнием или натрием приводит к аморфному бору в виде темно-бурого порошка:



От примесей его очищают обработкой азотной и плавиковой ( $HF$ ) кислотами. Кристаллический бор высокой чистоты, необходимый в производстве полупроводников, получают из его галогенидов, восстанавливая  $BCl_3$  водородом при  $1200^\circ C$ , или разлагают пары  $BBr_3$  на танталовой проволоке, раскаленной до  $1500^\circ C$ , в присутствии водорода:



**Алюминий** ( $Z = 13$ ) — серебристо-белый легкий металл. На воздухе покрывается матовой защитной пленкой  $Al_2O_3$ , весьма устойчивой и защищающей металл от коррозии. Пассивируется в концентрированной  $HNO_3$ . Технологический процесс получения алюминия состоит из трех основных стадий:

- 1) получение глинозема ( $Al_2O_3$ ) из алюминиевых руд;
- 2) получение алюминия из глинозема;
- 3) рафинирование алюминия.

Глинозем получают тремя способами: щелочным, кислотным и электролитическим. Наибольшее распространение имеет щелочной способ (метод Байера, разработанный в России в конце позапрошлого столетия и применяемый для переработки высокосортных бокситов с небольшим количеством (до 5—6%) кремнезема).

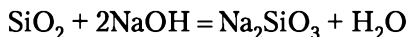
Этот способ состоит из следующих основных операций:

1) подготовка боксита, заключающаяся в его дроблении и измельчении в мельницах. В мельницы подают боксит, едкую щелочь и небольшое количество извести, которое улучшает выделение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученную пульпу направляют на выщелачивание;

2) выщелачивания боксита заключается в химическом разложении при взаимодействии с водным раствором щелочи. Гидроксид алюминия при взаимодействии с гидроксидом натрия переходит в раствор в виде алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$ :



Содержащийся в боксите кремнезем взаимодействует со щелочью и переходит в раствор в виде силиката натрия:



В растворе алюминат натрия и силикат натрия образуют нерастворимый натриевый алюмосиликат. В нерастворимый осадок переходят оксиды титана и железа, придающие ему красный цвет. Этот осадок называют красным шламом. По окончании растворения полученный алюминат натрия разбавляют водным раствором щелочи при одновременном понижении температуры до  $100^\circ\text{C}$ ;

3) отделение алюминатного раствора от красного шлама обычно осуществляется путем промывки в специальных сгустителях. В результате красный шлам оседает, а алюминатный раствор сливают и затем фильтруют (осветляют). В ограниченных количествах шлам находит применение, например, как добавка к цементным композициям;

4) разложение алюминатного раствора. Его фильтруют и перекачивают в большие емкости с мешалками (декомпозиеры). Из пересыщенного раствора при охлаждении до  $60^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании извлекается гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Так как этот процесс протекает медленно и неравномерно, а формирование и рост кристаллов гидроксида алюминия имеют большое значение при дальнейшей обработке, то в декомпозиеры добавляют большое количество твердого гидроксида — затравки;

5) выделение гидроксида алюминия, которое происходит в гидроциклонах на вакуум-фильтрах, где от алюминатного раствора отделяют осадок, содержащий 50—60% частиц. Остаток после промывки водой идет на кальцинацию; фильтрат также возвращается в оборот;

6) обезвоживание гидроксида алюминия (кальцинация) — это завершающая операция производства глинозема; ее осуществляют в трубчатых вращающихся печах при температуре  $1150\text{--}1300^\circ\text{C}$ . Сырой гидроксид алюминия, проходя через вращающуюся печь, высушивается и обезвоживается, превращаясь в глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В промышленности алюминий получают электролизом глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , растворенного в расплавленном криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  при температуре около  $950^\circ\text{C}$ . Электролитная ванна представляет собой железный кожух, футерованный внутри тепло- и электроизолирующим материалом — огнеупорным кирпичом, выложенный угольными плитами и блоками. Катодом служит подина ванны, анодом — погруженные в электролит обожженные угольные блоки или же набивные самообжигающиеся электроды. При прохождении тока на катоде выделяется расплавленный алюминий, который накапливается на подине, а на аноде выделяется кислород, образующий с угольным анодом  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . К глинозему как основному расходуемому материалу предъявляются высокие требования по чистоте и размерам частиц. Присутствие в нем оксидов более электроположительных элементов, чем алюминий, ведет к загрязнению алюминия. При достаточном содержании глинозема ванна работает нормально при электрическом напряжении порядка 4–4,5 В. Ванны присоединяют к источнику постоянного тока последовательно сериями из 150–160 ванн. Из ванн алюминий извлекают обычно с помощью вакуум-ковша. Расплавленный алюминий чистотой 99,7% разливают в формы.

Алюминий высокой чистоты (99,9965%) получают электролитическим рафинированием первичного алюминия с помощью так называемого трехслойного способа, снижающего содержание примесей Fe, Si и Cu. «Одетая» стальным листом, работающая на постоянном токе как ванна для рафинирования состоит из угольной подины с токоподводами и теплоизолирующей магнезитовой футеровки. Алюминий, растворяющийся из анодного слоя в электролите, выделяется над электролитом (верхний катодный слой). Чистый металл служит катодом. Подвод тока к катодному слою осуществляется графитовым электродом. Ванна работает при  $750\text{--}800^\circ\text{C}$ , расход электроэнергии составляет 20 кВт/ч на 1 кг чистого алюминия, т.е. несколько выше, чем при обычном электролизе алюминия. Все тяжелые металлы и кремний при рафинировании остаются в анодном слое. В результате рафинирования получают чистый алюминий (99,99%). Алюминий со степенью чистоты выше 99,99% может быть получен рафинирующим электролизом чистого или технически чистого алюминия с применением в качестве электролита комплексных алюмоорганических соединений. Электролиз происходит при температуре около  $1000^\circ\text{C}$  между твердыми алюминиевыми электродами и в принципе он схож с рафинирующим электролизом меди. Номинальная степень очистки получаемого металла — 99,999–99,9999%. Еще более высокую степень чистоты (до 99,99999%) можно получить последующей зонной плавкой металла.

Алюминий как легкий металл с плотностью  $2,7\text{ г/см}^3$  широко применяют в сплавах, например в сплаве алюминия с медью, магнием и марганцем (дюралюминий), который в 3 раза легче стали, в авиационной промышленности, при равной прочности изделий, что имеет громадное значение для ряда областей техники.

**Галлий** ( $Z = 31$ ) — серебристо-белый мягкий металл. Природный галлий состоит из двух стабильных изотопов —  $^{69}\text{Ga}$  (60,108%) и  $^{71}\text{Ga}$  (39,892). Галлий — рассеянный элемент, являющийся постоянным спутником алюминия и цинка, поэтому его производство всегда привязано к переработке алю-



миниевых или сульфидных полиметаллических, в особенности цинковых, руд. Основным источником получения галлия (95%) являются отходы алюминиевой промышленности. Методики извлечения галлия, являющегося побочным продуктом в производстве алюминия, подбираются таким образом, чтобы не нарушать технологических схем получения алюминия. Сейчас на заводах применяется амальгамный способ выделения металлического галлия из алюминатных растворов с использованием вращающегося ртутного катода. После накопления галлия (1%) в материале катода образовавшаяся амальгама поступает на разложение горячим раствором гидроксида натрия. Из полученного раствора галлий выделяется электролизом.

При изготовлении полупроводниковых материалов используется только высокочистый металл (чистота 99,9999% и выше), поэтому разработаны специальные методы его глубокой очистки.

**Индий** ( $Z = 49$ ) — белый блестящий мягкий металл. Элемент состоит из смеси двух изотопов:  $^{113}\text{In}$  (4,33%) и  $^{115}\text{In}$  (95,67%). Последний нуклид обладает очень слабой  $\beta$ -радиоактивностью (период полураспада  $6 \cdot 10^{14}$  лет). Известны 37 изотопов индия.

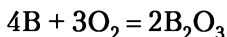
Индий получают из отходов и промежуточных продуктов производства цинка, свинца, меди, олова. Основным способом первоначального разложения сырья является сернокислотное выщелачивание. Наиболее полное извлечение индия в раствор достигается обработкой большим избытком концентрированной серной кислоты или с помощью сульфатизации (действием концентрированной серной кислоты на сырье при нагревании). Самой сложной стадией процесса является извлечение индия из таких растворов, для которого предложено множество методов избирательного осаждения и растворения, экстракции и ионного обмена. На практике применяется последовательное сочетание этих методов для наиболее полного и селективного извлечения элемента.

**Таллий** ( $Z = 81$ ) — серый блестящий металл; относится к редким рассеянными элементам. В природе элемент представлен двумя стабильными изотопами:  $^{203}\text{Tl}$  (29,5%) и  $^{205}\text{Tl}$  (70,5%). Промышленное производство таллия началось только в 1920-х гг. Сейчас источником таллия являются сульфидные металлические руды. Таллий из перерабатываемых продуктов извлекается обычно в комплексе с рядом других элементов. Действующие схемы комплексной переработки металлических руд включают в себя большое количество пиро- и гидрометаллургических операций, являются достаточно сложными процессами и постоянно видоизменяются на предприятиях в зависимости от изменения состава перерабатываемого сырья.

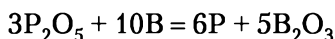
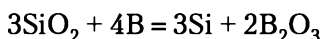
### Химические свойства

По химическим свойствам **бор** довольно инертен и при комнатной температуре взаимодействует только со фтором:  $2\text{B} + 3\text{F}_2 = 2\text{BF}_3\uparrow$ . При нагревании бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов  $\text{BHal}_3$ , а также с серой и селеном. С азотом бор при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  образует нитрид бора  $\text{BN}$ ; с фосфором ( $> 900^\circ\text{C}$ ) — фосфиды  $\text{BP}$ ,  $\text{B}_3\text{P}$ ; с углеродом при температуре выше  $1300^\circ\text{C}$  — карбиды различного состава ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{B}_{12}\text{C}_3$ ,  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ); с кремнием при  $1000^\circ\text{C}$  получают силициды —  $\text{B}_{12}\text{Si}$ ,

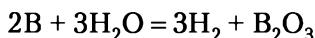
$B_4Si$  и  $B_2Si$ ; с мышьяком — арсениды  $BA_s$ ,  $B_6As$ . При нагревании до  $700^\circ C$  в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с большим выделением теплоты с образованием очень устойчивого соединения с высокой температурой плавления — оксида бора(III) или борного ангидрида:



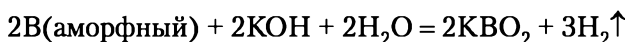
При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства. Он способен, например, восстановить кремний или фосфор из их оксидов:



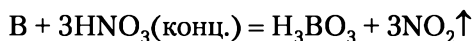
При температуре красного каления (более  $500^\circ C$ ) бор взаимодействует с перегретым водяным паром по уравнению реакции с образованием **оксида бора**:



Бор медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов:



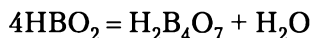
В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. В горячей концентрированной азотной, серной кислотах и в «царской водке» бор реагирует с образованием *борной кислоты*  $H_3BO_3$ :



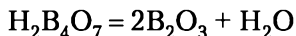
Ортоборная кислота  $H_3BO_3$  является очень слабой одноосновной кислотой ( $pK_a = 9,1$ ). В водном растворе ортоборная кислота  $H_3BO_3$  находится в равновесии с другими кислотами бора. При нагревании (до  $107,5^\circ C$ ) ортоборная кислота теряет воду и переходит сначала в  $HBO_2$  (*метаборную кислоту*):



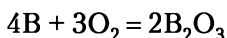
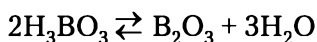
затем — в  $H_2B_4O_7$  (*тетраборную кислоту*):



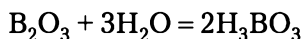
и, наконец, в  $B_2O_3$ :



Процесс гидратации обратим. Борный ангидрид  $B_2O_3$  при комнатной температуре существует в стеклообразной форме, являясь оксидом неметалла. Получают  $B_2O_3$  дегидратацией ортоборной кислоты  $H_3BO_3$  или действием кислорода на бор при нагревании:

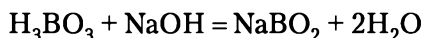
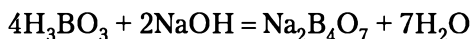


$B_2O_3$  — кислотный оксид. Он легко взаимодействует с водой и со щелочами:



$B_2O_3$  мало реакционноспособен в аморфной форме, нерастворим в разбавленных растворах кислот-неокислителей; реагирует только с горячими растворами концентрированных  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ , а также с «царской водкой» ( $HNO_3(\text{конц.}) + 3HCl(\text{конц.})$ ), образуя  $H_3BO_3$ .

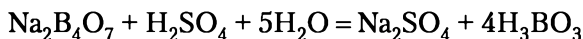
Все кислоты бора слабые, наиболее слабая из них  $H_3BO_3$ . Особенность  $H_3BO_3$  заключается в том, что при ее нейтрализации щелочами образуются соли не орто-формы, а тетрабораты или метабораты:



В избытке щелочи тетрабораты переходят в метабораты:



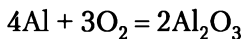
При действии на метабораты (тетрабораты) сильных кислот выделяется ортоборная кислота:



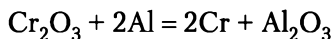
**Алюминий** — довольно активный амфотерный металл. Его поверхность обычно покрыта тонкой, но очень прочной пленкой оксида  $Al_2O_3$ , которая предохраняет алюминий от воздействия окружающей среды. Очищенный от оксидной пленки алюминий легко реагирует с водой:



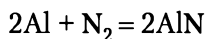
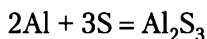
Окисление алюминия (особенно в виде стружек или порошка) кислородом происходит с большим выделением энергии из-за высокого сродства алюминия к кислороду:

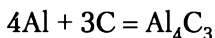
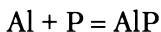


Благодаря этому свойству алюминий используется для восстановления целого ряда металлов из их оксидов методом алюмотермии, впервые предложенным русским химиком Н. Н. Бекетовым в XIX в. Например:

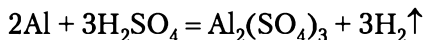
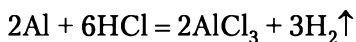


В отличие от бора алюминий при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами, образуя галогениды  $AlHal_3$ . При нагревании он взаимодействует с серой, азотом, фосфором и углеродом:

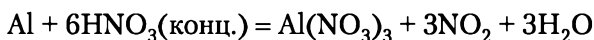
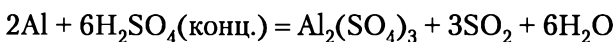




Алюминий легко растворяется в хлороводородной кислоте любой концентрации и в разбавленной серной кислоте с выделением водорода:



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий — они пассивируют его, способствуя утолщению и упрочнению оксидной пленки на поверхности металла. Поэтому эти кислоты разрешено перевозить в алюминиевой таре. Однако при нагревании алюминий способен восстанавливать эти концентрированные кислоты без выделения водорода:

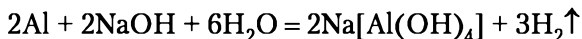


В разбавленной азотной кислоте происходит аналогично реакция с выделением оксида азота(II):



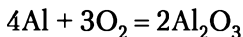
Оксиды азота  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  могут продолжить дальнейшее окисление.

Амфотерный металл алюминий растворяется не только в кислотах, но и в растворах щелочей с образованием тетрагидроксоалюминатов с выделением водорода:

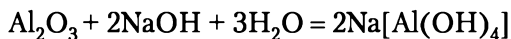
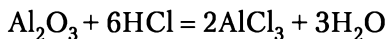


Алюминий не реагирует с уксусной, лимонной, винной и с другими органическими кислотами, не взаимодействует с пищевыми продуктами (покрыт оксидной пленкой), с диоксидом углерода(IV) ( $\text{CO}_2$ ).

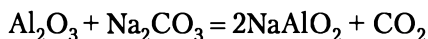
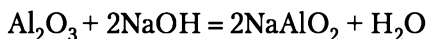
В лаборатории оксид алюминия получают, сжигая порошок алюминия в атмосфере кислорода:



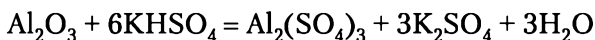
Оксид алюминия является амфотерным соединением, потому что взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами:



сплавляется со щелочами и карбонатами щелочных металлов, образуя алюминаты:



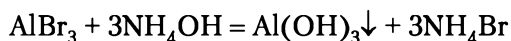
реагирует с кислыми солями:



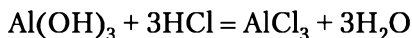
Алюминаты при действии на них воды превращаются в гидроксоалюминаты:



Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия водным раствором аммиака. Щелочи для осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не применяют из-за возможности образования растворимых комплексных тетрагидроксоалюминатов, содержащих ион  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ :



Как амфотерное вещество гидроксид алюминия реагирует с кислотами и со щелочами (при сплавлении и в растворе) с образованием алюминатов и комплексных солей  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ :



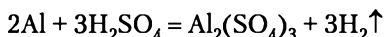
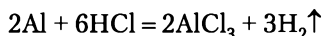
### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему для бора не характерны соединения, в которых он был бы одновалентным?
2. Чему равна основность ортоборной кислоты в водных растворах?
3. Чем обусловлена высокая склонность галогенидов бора к гидролизу? В чем заключается различие между гидролизом фторида бора и остальных галогенидов?
4. Что такое алюмотермия? На чем основан этот процесс с термодинамической точки зрения?
5. Объясните, почему для осаждения гидроксида алюминия используют не щелочь, а раствор гидроксида аммония.

### Примеры решения задач

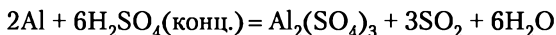
1. Как реагирует алюминий с концентрированными и разбавленными кислотами: хлороводородной и серной, с разбавленной азотной кислотой и водными растворами щелочей?

*Решение.* Алюминий легко растворяется в хлороводородной кислоте любой концентрации и в разбавленной серной кислоте с выделением водорода:

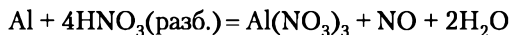


Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют его. Поэтому эти кислоты разрешено перевозить в алюминиевой таре. При нагревании алюминий

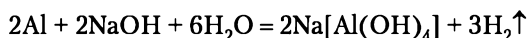
способен восстанавливать эти концентрированные кислоты без выделения водорода:



В разбавленной азотной кислоте реакция происходит аналогично с выделением оксида азота(II):



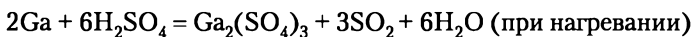
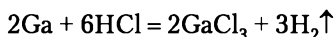
Как *амфотерный* металл алюминий растворяется в растворах щелочей с образованием тетрагидроксоалюминатов и с выделением водорода:



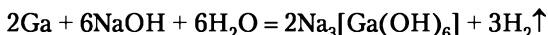
2. Почему галлий можно хранить на воздухе? В чем проявляются амфотерные свойства галлия?

*Решение.* Подобно алюминию галлий в обычных условиях покрывается тонкой пленкой оксида, предотвращающей его дальнейшее окисление. Поэтому галлий можно хранить при доступе воздуха.

Как и алюминий, галлий проявляет амфотерные свойства. Он медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах при невысокой температуре. В концентрированных кислотах или при повышенной температуре процесс растворения происходит намного быстрее:

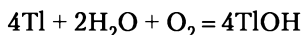


В горячих растворах щелочей галлий растворяется аналогично алюминию с выделением водорода и с образованием гидроксокомплексов, проявляя амфотерность свойств:

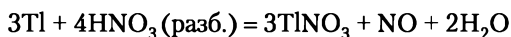


3. Какие степени окисления проявляют атомы таллия? Как таллий реагирует с водой? Проявляет ли таллий амфотерные свойства?

*Решение.* Таллий в соединениях имеет степени окисления +1 и +3. В присутствии кислорода таллий растворяется в воде с образованием растворимого гидроксида одновалентного таллия:



Таллий растворяется в азотной кислоте:



Таллий не взаимодействует с растворами щелочей и не проявляет амфотерных свойств.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Каковы промышленные источники получения химических элементов группы 13 и какими способами получают их простые вещества? Напишите общее обозначение конфигурации валентных электронов в основном и возбужденном состояниях для элементов группы 13.

2. Алюминий и бериллий — пример диагонального сходства в Периодической системе элементов. Какие химические свойства это подтверждают? Назовите два других элемента, проявляющих аналогичные свойства.

3. Какими способами в промышленности получают кристаллический бор? Каковы его химические свойства?
4. Какой из типов гибридизации электронных орбиталей реализуется у атома бора в аморфной модификации оксида бора  $B_2O_3$ ? Как получают оксид и каковы его химические свойства?
5. Как получают ортоборную кислоту и ее соли?
6. Какие соединения образуются при взаимодействии бора с концентрированным раствором гидроксида калия? Напишите уравнение реакции.
7. Что такое алюмотермия? На чем основан этот процесс, с термодинамической точки зрения? Напишите уравнение реакции.
8. Каким способом получают алюминий в промышленности?
9. Почему для осаждения гидроксида алюминия из водных растворов используют не щелочи, а раствор гидроксида аммония? Напишите уравнения реакций.
10. Напишите формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода. Как изменяются их кислотно-основные свойства? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций, доказывающие амфотерность оксида и гидроксида алюминия и других элементов группы 13.
11. Как изменяются физические, химические свойства и степени окисления атомов в оксидах и гидроксидах химических элементов группы 13? Напишите уравнения реакций.
12. Как изменяется реакционная способность химических элементов по группе 13 сверху вниз? Подтвердите ответ, приведя соответствующие уравнения реакций.
13. Алюминий как активный металл легко реагирует с водой с выделением водорода. Напишите уравнение реакции. Объясните, почему с изделиями из алюминия и с алюминиевой пудрой в составе защитной от коррозии краски взаимодействия с водой не происходит.
14. Из каких минералов получают бор и его соединения? Как получают кристаллический и аморфный бор? Чем объяснить электродефицитность атома бора? Напишите уравнения реакций взаимодействия аморфного бора: а) с концентрированным раствором щелочи; б) с концентрированной серной кислотой.
15. Как протекает гидролиз хлорида бора(III)? Напишите уравнения реакций. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для превращений:
- $$B \rightarrow B_2O_3 \rightarrow HBO_2 \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B \rightarrow B_4C$$
16. Составьте уравнения реакций:
- а) взаимодействия алюминия с  $H_2SO_4$  и с  $NaOH$ ;
- б) взаимодействия  $Al(OH)_3$  с  $H_2SO_4$  и с  $NaOH$ ;
- в) получения  $Li[AlH_4]$  и его взаимодействия с водой.
17. При нагревании алюминия в токе хлора образовалось 26,7 г соли. Напишите уравнение данной реакции, определите, какая соль образовалась и сколько граммов хлора прореагировало.
18. Напишите уравнения реакций получения галогенопроизводных химических элементов группы 13. Сколько литров водорода (нормальные условия) выделится при растворении в воде трех мольных масс хлорида галлия(II)?
- Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие соединения образуются при взаимодействии бора с концентрированным раствором гидроксида калия KOH: а)  $H_2$ ; б)  $KBO_2$ ; в)  $O_2$ ; г)  $H_2O_2$ ; д)  $B_2O_3$ ?
- 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.



2. Какие соединения образуются при гидролизе хлорида бора  $\text{BCl}_3$ : а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{HClO}_2$ ; в)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; г)  $\text{Cl}_2$ ; д)  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  
1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.
3. Какими способами в промышленности получают кристаллический бор: а) восстановлением оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  магнием; б) восстановлением галогенидов бора  $\text{BHal}_3$  водородом; в) методом алюмотермии; г) электролизом расплава оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; д) электролизом раствора тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ?  
1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.
4. Какие соединения образуются при нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  смеси оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  с углем в атмосфере хлора: а)  $\text{CO}$ ; б)  $\text{B}_4\text{C}$ ; в)  $\text{BCl}_3$ ; г)  $\text{Cl}_2\text{O}$ ; д)  $\text{ClO}_2$ ?  
1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.
5. Какой из перечисленных ниже типов гибридизации реализуется у атома бора в аморфной модификации оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ ?  
1)  $sp$ ; 2)  $sp^2$ ; 3)  $sp^3$ ; 4)  $sp^2d$ ; 5)  $sp^3d$ .
6. С какими кислотами на холоде не взаимодействует металлический алюминий: а) с разбавленной  $\text{HCl}$ ; б) с разбавленной  $\text{HNO}_3$ ; в) с разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) с концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; д) с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?  
1) г, д; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.
7. Каким из перечисленных ниже способов получают алюминий в промышленности?  
1) Электролизом раствора сульфата алюминия; 2) электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите; 3) методом алюмотермии; 4) восстановлением из солей металлическим калием; 5) электролизом расплава хлорида алюминия.
8. Какие соединения образуются при сливании растворов нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : а)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; б)  $\text{HNO}_3$ ; в)  $\text{NaNO}_3$ ; г)  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ; д)  $\text{CO}_2$ ?  
1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.
9. Какие соединения образуются при сплавлении оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ : а)  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ; б)  $\text{NaAlO}_2$ ; в)  $\text{H}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{Na}_2\text{O}$ ?  
1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.
10. Какие соединения образуются при сплавлении оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : а)  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ; б)  $\text{K}_3\text{AlO}_3$ ; в)  $\text{K}_2\text{O}$ ; г)  $\text{CO}_2$ ; д)  $\text{O}_2$ ?  
1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

## Глава 22

### ГРУППА 14: УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ, ФЛЕРОВИЙ

Элементы группы 14 настолько различаются по химической природе и реакционной способности, что при изучении их свойств целесообразно производить подразделение на две подгруппы: 1) углерод и кремний составляют **подгруппу углерода** и являются неметаллами; 2) германий, олово и свинец — **подгруппу германия**, их относят к металлам. Элементы группы 14 принадлежат к числу *p*-элементов с внешней электронной конфигурацией атомов  $ns^2np^2$ . В соединениях атомы углерода и кремния проявляют степени окисления  $-4$ ,  $+2$ ,  $+4$ , а Sn, Pb —  $+2$  и  $+4$ . Наблюдается постепенное изменение свойств элементов: атомы углерода и кремния проявляют свойства типичных неметаллов, а олово и свинец являются типичными металлами. Для элементов углерода и кремния характерны ковалентные соединения, для олова и свинца — ионные. Наблюдается монотонное изменение свойств от неметаллических к металлическим, уменьшается устойчивость соединений с элементами в высшей степени окисления  $+4$  и возрастает стабильность соединений с низшей степенью окисления  $+2$ . Для C и Si не характерно образование катионов, Sn и Pb легко образуют двухзарядные катионы  $Sn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .

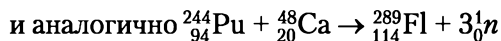
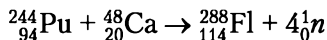
Германий как эка-силиций был предсказан Д. И. Менделеевым и получен К. А. Винклером. Необходимо отметить, что германий и его соединения редки.

Об усилении металлических свойств элементов группы 14 свидетельствуют изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов в степени окисления  $+4$  при переходе от углерода к свинцу:

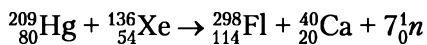
оксиды	$CO_2$	$SiO_2$	$SnO_2$	$PbO_2$
гидроксиды	$H_2CO_3$	$H_2SiO_3$	$Sn(OH)_4$	$Pb(OH)_4$
характер:	кислотные		амфотерные с преобладанием основных свойств	

Методом термоядерного синтеза получен новый химический элемент, тяжелый и радиоактивный (с  $\alpha$ -распадом) металл, названный **флеровием** ( $^{289}_{114}Fl$ ). Период его полураспада от 2,7 до 0,8 с для разных радионуклидов элемента. Электронная конфигурация атома флеровия  $5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$ . Новый химический *p*-элемент был синтезирован в Объединенном институте ядерных исследований (Россия, г. Дубна) в декабре 1998 г. Элемент

был назван в честь российского физика Г. Н. Флерова. Получен слиянием ядер плутония и кальция:



Флеровий проявляет степени окисления +2 и +4. По свойствам он похож на свинец и на благородные газы в зависимости от условий. Получение нового химического элемента флеровия было подтверждено другим термоядерным синтезом из иных радионуклидов:



### Нахождение в природе

Среднее содержание **углерода** в земной коре составляет  $2,3 \cdot 10^{-2}\%$ , в атмосфере (в виде  $\text{CO}_2$ ) — 0,012%. По распространенности в природе углерод занимает 11-е место. На Солнце он занимает 4-е место после водорода, гелия и кислорода. Атмосфера планеты Венера почти целиком состоит из газа  $\text{CO}_2$ . Этот газ преобладает в атмосфере Марса. В атмосфере Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна доминирует газообразный метан  $\text{CH}_4$ . Углерод обнаружен в составе метеоритов и комет.

Наибольшая часть углерода земной коры содержится в двух неорганических соединениях — в известняке  $\text{CaCO}_3$  (карбонат кальция) и в смешанном карбонате — доломите  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ . Углерод входит в состав многих других минералов — мрамора ( $\text{CaCO}_3$ ), малахита  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . На Земле он содержится в горючих ископаемых: каменных и бурых углях, в торфе и горючих сланцах, в нефти и в природных горючих газах. Углерод входит в составы органических веществ (растения, животные и человек).

**Кремний** является ближайшим аналогом углерода. Его важнейшие минералы: кремнезем  $\text{SiO}_2$  (песок, горный хрусталь, кварц, кремень, амethyst и др.); полевые шпаты:  $\text{Kat}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , где Kat — катионы натрия, калия, бериллия и др.; каолин  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$  и т.д. Общее число минералов, содержащих кремний, превышает 400.

**Германий** имеется на территориях всех стран, но ни одна страна не располагает его промышленными запасами и месторождениями. Он очень рассеян. Минералы, в которых германия более 1%, — германит, аргиродит  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  и др., а открытые в последнее время — большая редкость. Германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти.

**Олово** — редкий рассеянный элемент. Среди минералов промышленное значение имеют касситерит или «оловянный камень»  $\text{SnO}_2$  и станнин или оловянный колчедан  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . Месторождения находятся в Южной Америке (Бразилия и Боливия), Китае и Австралии. В России оловянные руды добываются на Дальнем Востоке и в Якутии.

Из природных вод **свинец** отчасти сорбируется глинами и осаждается сероводородом, поэтому он накапливается в морских илах с сероводород-

ным заражением и в образовавшихся из них черных глинах и сланцах. Самородный свинец встречается редко, например, в Киргизских степях и на Урале. Он входит в состав почти 80 различных минералов. Важнейший минерал — галенит или «свинцовый блеск»  $PbS$  содержится преимущественно в сульфидных полиметаллических рудах. Свинец всегда содержится в рудах урана и тория как конечный продукт радиоактивного распада.

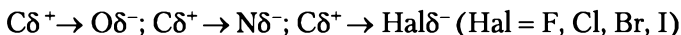
### Химические свойства

Элементы группы 14 могут проявлять степени окисления от  $-4$  до  $+4$ . С увеличением атомного номера в каждой подгруппе уменьшается электроотрицательность элементов. В ряду  $C - Si - Ge - Sn - Pb$  наблюдается монотонное изменение свойств от неметаллических к металлическим. Для  $C$ ,  $Si$  и  $Ge$  не характерно образование катионов,  $Sn$  и  $Pb$  легко образуют катионы  $Sn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .

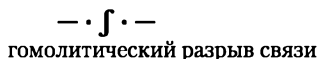
Об усилении металлических свойств свидетельствуют изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов в степени окисления  $+4$  при переходе от углерода к свинцу. У оксидов элементов в ряду углерод — свинец в степени окисления  $+2$  усиливаются основной характер и устойчивость. Углерод и кремний ( $C$  и  $Si$ ) обладают особыми свойствами, благодаря которым они могут образовывать различные по составу, строению и свойствам соединения. Например, углерод образует углеродсодержащие, а кремний — кремнийорганические полимеры. Орбитали этих атомов (см. гл. 5), на которых находятся четыре валентных электрона, подвергаются гибридизации (с выигрышем в энергии образования при распаривании  $ns^2$ -электронов), образуя четыре  $sp^3$ -орбитали с тетраэдрической конфигурацией, благодаря которым они могут образовывать соединения. Три электронные  $sp^2$ -орбитали атомов углерода, имеющие плоскостную ориентацию (валентный угол  $120^\circ$ ), создают двойную связь за счет  $p$ - $p$ -перекрывания, называемого  $\pi$ -связью. Две  $sp$ -орбитали, имеющие линейную ориентацию (валентный угол  $180^\circ$ ), образуют соединения с тройной связью за счет двойного  $p$ - $p$ -перекрывания электронных орбиталей двух атомов углерода. Уникальность свойств атомов углерода состоит в возможности образования не только простых ковалентных связей, но и двойных, и тройных связей. Соединения углерода с двойными и тройными связями могут вступать в реакции полимеризации, создавая цепи атомов углерода за счет раскрытия  $\pi$ -связей по схеме:  $nM \rightarrow -[M]_n-$ , где  $M$  — мономер,  $n$  — степень полимеризации.

Принято, что химическая связь  $C-H$  не полярна, т.е. что атомы не несут ни отрицательного, ни положительного ( $\delta^-$ ,  $\delta^+$ ) частичных зарядов, хотя имеется некоторая определенная разность электроотрицательностей:  $\Delta\chi_O = 2,5 - 2,1 = 0,4$  между атомами углерода и водорода. Несколько большим сродством к электрону обладает атом углерода. Однако значение индукционного или индуктивного эффекта  $I_{C-H}$  такого взаимодействия в теории строения органических соединений принимается за ноль. Ковалентную связь атомов углерода с другими атомами в гетероатомных соеди-

нениях обозначают стрелкой, направленной от более электроположительного атома углерода к менее электроположительному атому. Например:



Ковалентная химическая связь в реакциях может разрываться по гомолитическому и гетеролитическому механизмам:



с образованием частиц с неспаренными электронами (радикал — частица с неспаренным электроном) при гомолитическом разрыве или с образованием карбокатиона и карбаниона при гетеролитическом разрыве.

Температуры плавления и кипения плавно понижаются и сильно уменьшаются у двух металлов (олово и свинец) в связи с делокализацией электронов внешних атомных оболочек. Ослабляются последовательно ковалентные связи между атомами и соответственно уменьшаются температуры плавления и кипения.

Элементы подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) содержат на предвнешней электронной оболочке 18 электронов и относятся к так называемым постпереходным элементам. В шестом периоде между лантаном и свинцом находятся 10 *d*-элементов, но лантанидное сжатие практически почти не повлияло на размер радиусов атомов свинца.

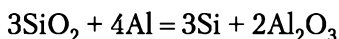
**Простые вещества.** Углерод ( $Z = 6$ ) имеет два стабильных изотопа —  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Содержание этих изотопов в природном углероде равно соответственно 98,93 и 1,07%. Известны также 13 радиоактивных изотопов углерода (от  $^8\text{C}$  до  $^{22}\text{C}$ ), из которых один  $^{14}\text{C}$  встречается в природе. Радионуклид углерода-14 образуется в атмосфере из атмосферного азота под действием космического излучения при облучении  $^{14}\text{N}$  нейтронами по следующей реакции:  $^0_1n + ^{14}_7\text{N} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$ .

Измерение радиоактивности органических веществ растительного и животного происхождения, обусловленной нуклидом  $^{14}\text{C}$ , применяется для радиоуглеродного анализа возраста старинных предметов и природных образцов. После гибели организма он перестает обмениваться углеродом со средой, и содержание  $^{14}\text{C}$  начинает медленно уменьшаться (его период полураспада равен 5570 лет). С помощью радиоуглеродного анализа, разработанного известным физиком, лауреатом Нобелевской премии Ф. У. Либби, ученые смогли довольно точно датировать возраст углеродсодержащих пород, археологических находок, геологических событий. Например, радиоуглеродные измерения показали, что за 40 тыс. лет на Земле было три ледниковых периода, а самый последний — примерно 10 400 лет тому назад.

Простое вещество — углерод существует в нескольких аллотропных модификациях: алмаз, графит, лонсдейлит, карбин и фуллерены. Аллотропия есть явление существования химического элемента в виде нескольких простых веществ, различающихся строением и свойствами. Если эти структуры различаются числом атомов или структурой кристаллов, то

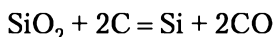
такая аллотропия может быть отнесена к разновидности **полиморфизма**. Именно поэтому аллотропные модификации углерода в литературе называются полиморфными. Например: алмаз, графит, фуллерены.

Наиболее простым и удобным лабораторным способом получения элементарного **кремния** ( $Z = 14$ ) является восстановление диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  при высокой температуре металлами-восстановителями. Вследствие устойчивости диоксида кремния в качестве восстановителей применяют такие активные металлы, как магний и алюминий:

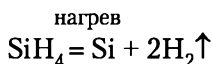


При восстановлении металлическим алюминием получают кристаллический кремний. Способ восстановления металлов из их оксидов металлическим алюминием открыл Н. Н. Бекетов в 1865 г. Для снижения температуры плавления продуктов реакции в реакционную массу добавляют серу при избытке алюминия. В реакции образуется легкоплавкий сульфид алюминия:  $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$ .

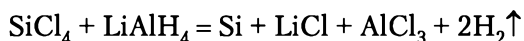
Кремний технической чистоты (95—98%) получают в электрической дуге восстановлением кремнезема  $\text{SiO}_2$  между графитовыми электродами:



Менее распространен метод термического разложения моносилана  $\text{SiH}_4$  при температуре 400—800°C:



В связи с развитием полупроводниковой техники разработаны методы получения чистого и особо чистого кремния. Чистый полупроводниковый кремний получают в двух видах: поликристаллический (восстановлением  $\text{SiCl}_4$  или  $\text{SiHCl}_3$  цинком или водородом, термическим разложением  $\text{SiI}_4$  и  $\text{SiH}_4$ ) и монокристаллический (бестигельной зонной плавкой и «вытягиванием» монокристалла из расплавленного кремния методом Чохральского). Кремний высокой степени чистоты получают восстановлением восстановлением тетрахлорсилана алюмогидридом лития:



Чтобы получить чистый кремний, его очищают от примесей зонной плавкой. Допускается содержание примесей в полупроводниковом кремнии  $10^{-5}$ — $10^{-6}\%$  и даже меньше. Для целого ряда полупроводниковых приборов предпочтительны полупроводниковые материалы, получаемые в виде монокристаллов, так как в поликристаллическом материале присутствуют неконтролируемые изменения электрических свойств. При выращивании монокристаллов пользуются методом Чохральского, заключающимся в следующем: в расплавленный материал опускают стержень, на конце которого имеется кристалл данного материала; он служит зародышем будущего монокристалла. Стержень вытягивают из расплава с небольшой скоростью, до 1—2 мм/мин. В результате постепенно выращивают моно-



кристалл нужного размера. Из него вырезают пластинки, используемые в полупроводниковых приборах.

**Германий** ( $Z=32$ ) — серебристого цвета, внешне похож на металл, твердый и хрупкий. Кристаллическая структура германия алмазоподобна, при плавлении плотность увеличивается. По полупроводниковым свойствам германий похож на кремний, но ширина его запрещенной зоны  $\Delta E = 0,78$  эВ, в то время как у кремния  $\Delta E = 1,12$  эВ, а у углерода  $\Delta E = 5,78$  эВ, что показывает проявление у германия в определенной степени металлических свойств; сравним с величиной запрещенной зоны  $\Delta E$  свинца = 0,08 эВ.

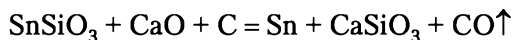
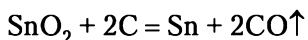
В качестве сырья для получения германия используют побочные продукты переработки руд цветных металлов, золу от сжигания углей, некоторые побочные продукты коксохимического производства (например, каменноугольную смолу и надсмольные воды). При этом германий частично или полностью переходит в газовую фазу в виде  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ge}$ . При переработке коксующихся углей германий частично (5–10%) попадает в смолу и в надсмольную воду, откуда его извлекают в виде комплекса с таннином, затем сушат и обжигают (400–500°C). При этом получают концентрат, из которого выделяют германий в виде тетрахлорида  $\text{GeCl}_4$ . После этого  $\text{GeCl}_4$  гидролизуют чистой водой при 20–30°C. Полученный диоксид  $\text{GeO}_2$  промывают водой и высушивают спиртом или токами СВЧ, после чего восстанавливают до германия водородом при 600–700°C:  $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Рафинируют металлический германий методами зонной плавки. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского. В процессе выращивания германий легируют специальными добавками (Sb, Ga, As, Si и др.), регулируя его свойства. Производится германий полупроводниковой чистоты с содержанием примесей до  $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$ .

**Олово** ( $Z=50$ ) — белый, блестящий, тяжелый, но мягкий и пластичный металл. Олово имеет три кристаллические модификации:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -. Его полиморфизм связан с определенными температурными условиями. Ниже температуры 13,2°C существует  $\alpha$ -аллотропическая модификация (серое олово) с кубической конфигурацией. Выше температуры 13,2°C устойчива  $\beta$ -модификация (белое олово), кристаллическая решетка которой тетрагональная. При переходе  $\beta$ - в  $\alpha$ -модификацию значительно (на 25,6%) увеличивается удельный объем металла, который рассыпается в серый порошок. Процесс резко ускоряется при наличии «зародышей»  $\alpha$ -олова («оловянная чума»). Скорость превращения максимальна при –39°C. Если олово заражено «оловянной чумой», его переплавляют.  $\gamma$ -Олово образуется при температуре выше 161°C. Олово сохраняет пластичность только при температуре ниже 161°C.

Производство олова из руды и россыпей всегда начинается с обогащения. Методы обогащения оловянных руд довольно разнообразны. Применяют, в частности, гравитационный метод, основанный на различии плотности основного и сопутствующих минералов. При этом нельзя забывать, что сопутствующие минералы далеко не всегда бывают пустой породой. Часто они содержат ценные металлы, например вольфрам, титан, лантаниды. Из оловянной руды при переработке пытаются извлечь все ценные компоненты.



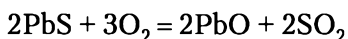
В составе полученного оловянного концентрата содержание олова обычно колеблется от 40 до 70%. Концентрат направляют в печи для обжига, где из него удаляются относительно летучие примеси мышьяка и серы. А большую часть железа, сурьмы, висмута и некоторых других металлов уже после обжига выщелачивают хлороводородной кислотой. Последняя стадия производства черного олова — плавка с углем и флюсами в отражательных или электрических печах. С физико-химической точки зрения, этот процесс аналогичен доменному: углерод «отнимает» у олова кислород, а флюсы превращают диоксид кремния в легкий по сравнению с металлом шлак:



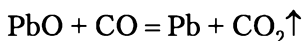
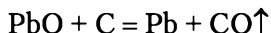
Чтобы получить металл сортовых марок (96,5—99,9% Sn), используют огневое и реже электролитическое рафинирование. А нужное полупроводниковой промышленности олово чистотой 99,99985% получают преимущественно методом зонной плавки.

**Свинец** ( $Z = 82$ ) — тяжелый металл, голубовато-серого цвета, очень пластичный и мягкий (режется ножом, царапается ногтем). На воздухе свинец покрывается оксидной пленкой ( $\text{PbO}$ ), которая препятствует его дальнейшему окислению. Свинец диамагнитен, а при 7,18 К становится сверхпроводником.

Основной источник получения свинца — сульфидные полиметаллические руды. Селективной флотацией из руд, содержащих всего 1—5% Pb, получают свинцовые и другие концентраты. Около 90% свинца получают по технологии, включающей стадии: агломерирующий обжиг сульфидных концентратов, шахтная восстановительная плавка агломерата и рафинирование черного свинца. При этом  $\text{PbS}$  окисляется, будучи преимущественно в жидком состоянии:

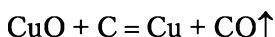


Полученный агломерат направляют на восстановительную плавку в шахтных печах. Кокс и оксид углерода(II) восстанавливают  $\text{PbO}$  до Pb уже при невысоких температурах (до 500°C):

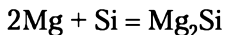
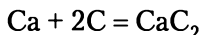


### Химические свойства

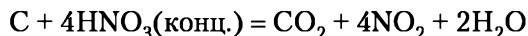
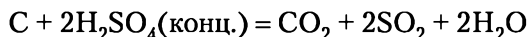
**Углерод и кремний** в обычных условиях весьма инертны. При нагревании они реагируют со многими металлами и неметаллами и являются восстановителями. Например, углерод часто используют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов:



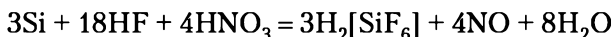
Окислительные свойства углерода и кремния проявляются в реакциях с активными металлами. При этом образуются соответствующие **карбиды** и **силициды**:



Вода и разбавленные кислоты не действуют на углерод и кремний. Углерод окисляется концентрированными серной и азотной кислотами-окислителями:

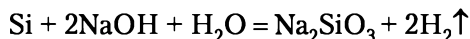


Кремний в этих кислотах не растворяется в связи с пассивацией поверхности наноразмерным слоем диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ . Он растворяется лишь во фтороводородной (плавиковой) кислоте, а также в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ :



В последней реакции азотная кислота играет роль окислителя, а фтороводородная — комплексообразователя. Кремнефтористоводородная кислота  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  очень сильная, но существует только в растворе.

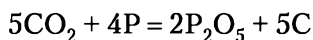
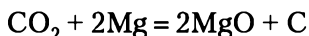
Кремний реагирует со щелочами, вытесняя водород и образуя соли — **силикаты**:



С водородом углерод и кремний образуют гидриды ( $\text{CH}_4$  — метан;  $\text{SiH}_4$  — силан), причем гидриды кремния могут быть получены только косвенным методом. Огромное количество **органических соединений** образовано ковалентными углеродными связями  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  и связями с другими атомами с образованием функциональных производных (классов органических соединений). Кремневодороды неустойчивы и самовоспламеняются при соприкосновении с воздухом.

С кислородом атомы углерода и кремния образуют **оксиды**  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Оксиды  $\text{CO}$  и  $\text{SiO}$  являются несолеобразующими. Более устойчивыми являются оксиды со степенью окисления элементов +4.

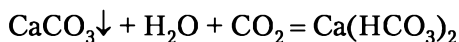
По химическим свойствам  $\text{CO}_2$  является окислителем. При высокой температуре поддерживает горение элементов, образующих оксиды, энтальпия образования которых меньше, чем энтальпия образования  $\text{CO}_2$ , например:



При этом развивается температура более  $1500^\circ\text{C}$ .

Оксиды  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  обладают кислотными свойствами, им соответствуют угольная  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и кремниевая  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  кислоты, причем кислотные свойства первой выражены сильнее, чем второй.

Угольная кислота образует два ряда солей: средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты), например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Из всех карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  растворим хуже всех) и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде. Под действием избытка оксида углерода(IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



При нагревании гидрокарбонаты распадаются на карбонаты, воду и оксид углерода(IV)  $\text{CO}_2$ :

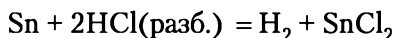


Соли кремниевой кислоты называют **силикатами**. Сложные силикаты имеют состав  $x\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , например белая глина  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Обычное стекло имеет состав  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , причем натрий и кальций могут быть заменены другими элементами, чем объясняется разнообразие структур и типов оксосиликатов.

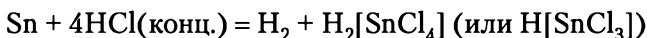
В свободном состоянии олово и свинец довольно инертны. Под действием кислорода воздуха олово не изменяется. Свинец на воздухе покрывается оксидной пленкой, которая при низкой температуре предохраняет его от дальнейшего окисления.

При повышении температуры эти элементы легко взаимодействуют с кислородом, образуя оксид олова(IV)  $\text{SnO}_2$  и оксид свинца(II)  $\text{PbO}$ .

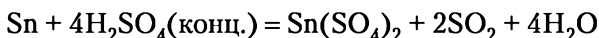
Олово и свинец располагаются в ряду напряжений перед водородом и поэтому могут медленно выделять водород из разбавленных кислот. Однако растворение олова и свинца в кислотах происходит по-разному в связи с различной растворимостью образующихся соединений. Олово медленно растворяется в разбавленной хлороводородной кислоте. Реакция осуществляется по уравнению



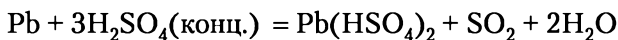
В концентрированной хлороводородной кислоте скорость растворения увеличивается, так как происходит образование комплексов  $\text{H}[\text{SnCl}_3]$  и  $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ :



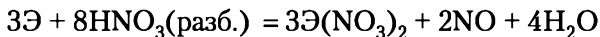
Разбавленная серная кислота действует на олово аналогично разбавленной хлороводородной кислоте. Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является более сильным окислителем, и реакция протекает по уравнению



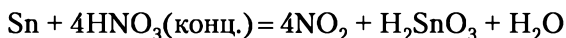
В связи со способностью Sn(IV) к комплексообразованию реакция сопровождается дальнейшим образованием комплексной кислоты —  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{SO}_4)_3]$ .



В разбавленной азотной кислоте идет растворение обоих металлов по следующему уравнению:

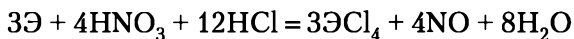


В концентрированной азотной кислоте олово образует белый нерастворимый осадок гидроксида олова(IV), называемый β-оловянной кислотой —  $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (или в простейшем виде  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ) следующим образом:

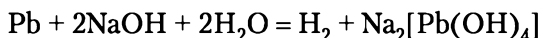
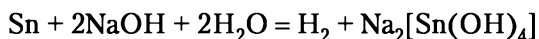


Концентрированная азотная кислота «пассивирует» свинец, так как образующаяся в начальный момент реакции на поверхности металла пленка  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  мало растворима в этой кислоте и, таким образом, предотвращается дальнейшее растворение металла.

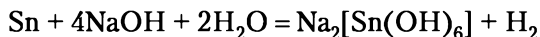
Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, а олова — «царская водка». Взаимодействие с ней обоих элементов происходит следующим образом:



Олово и свинец медленно растворяются в щелочах с образованием **тетрагидроксостаннитов** и **тетрагидроксоплюмбитов** соответственно:

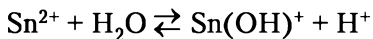


При кипячении с растворами сильных щелочей олово растворяется с образованием **гексагидроксостаннатов**:

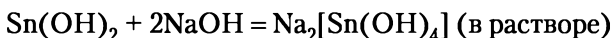
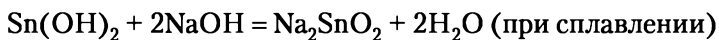
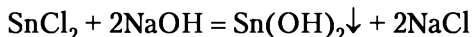


Наиболее распространенными солями олова(II) и свинца(II) являются  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Соли  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в водном растворе сильно гидролизуются, т.е.  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  являются слабыми основаниями:

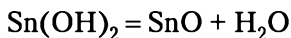


При добавлении щелочи к раствору  $\text{SnCl}_2$  идет образование мало растворимого в воде основания —  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , которое при сплавлении или в избытке щелочи растворяется с образованием соответствующих станнитов:



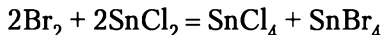
Аналогичные реакции идут с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с образованием соответственно  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и плюмбитов.

При длительном стоянии и при нагревании протекает разложение



Этим путем можно получить  $\text{SnO}$ . Соединения  $\text{Sn}(\text{II})$  являются типичными восстановителями ( $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}$ ). Характерными в этом отношении могут быть реакции с участием  $\text{SnCl}_2$ .

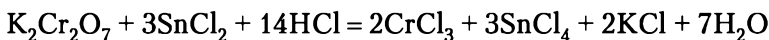
1. Обесцвечивание бромной воды:



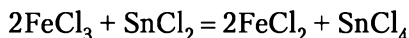
2. Обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия:



3. Изменение оранжевой окраски подкисленного раствора хромата или дихромата калия до сине-фиолетовой окраски солей  $\text{Cr}^{3+}$ :



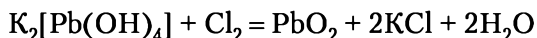
4. Восстановление солей  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ :



5. Особенно значительные восстановительные свойства соединения  $\text{Sn}^{2+}$  проявляют в щелочной среде:

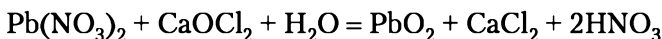


Этой реакцией пользуются для аналитического определения соединений  $\text{Sn}(\text{II})$ . Перевести соединения свинца(II) в соединения свинца(IV) можно лишь с помощью очень сильных окислителей. Например:



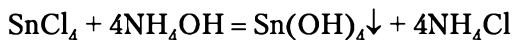
Из соединений олова(IV) и свинца(IV) известны оксиды  $\text{SnO}_2$  — белого цвета и  $\text{PbO}_2$  — коричневого цвета. Они мало растворимы в воде, кислотах и щелочах. Эти соединения могут быть переведены в раствор лишь сплавлением с твердой щелочью и дальнейшей обработкой сплава водой.

Если  $\text{SnO}_2$  получается при непосредственном окислении олова на воздухе при нагревании, то  $\text{PbO}_2$  может быть получен только косвенным путем из солей  $\text{Pb}(\text{II})$  при действии на них сильных окислителей, например белильной известью:



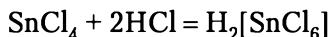
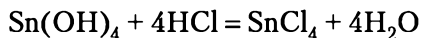
Оксиды  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}_2$ , а также их гидроксиды амфотерны.

Гидроксид олова(IV) может существовать в двух формах:  $\alpha$ -форма — свежееосажденный белый рыхлый осадок, получающийся при действии раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  на раствор хлорида олова(IV):



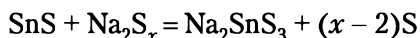
Этот осадок при осаждении образует один из видов коллоидных растворов, так называемый гель (аналогичный гелю кремниевой кислоты), в котором содержатся крупные агрегаты молекул  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , удерживающие молекулы воды.

$\text{H}_4\text{SnO}_4$  —  $\alpha$ -оловянная кислота как наиболее гидратированная форма хорошо растворяется в хлороводородной кислоте и в растворе щелочи с образованием соответствующих соединений:

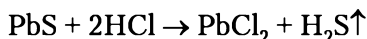


Известны также смешанные оксиды свинца  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , в которых свинец находится в разных степенях окисления.  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  может рассматриваться как соединение  $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ , а сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  — как соединение  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ . Эти соединения можно рассматривать так же, как соли  $\text{Pb}^{2+}$  мета- и ортосвинцовой кислот с формулами  $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}\text{O}_3$  и  $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$  соответственно.

Сульфид олова(II)  $\text{SnS}$  не растворяется в щелочах, так как не является кислотным сульфидом.  $\text{SnS}$  можно перевести в раствор, нагревая с полисульфидом натрия или аммония, при этом идет окисление  $\text{Sn}(\text{II})$  до  $\text{Sn}(\text{IV})$  с дальнейшим образованием соответствующей тиосоли:



Сульфид свинца(II)  $\text{PbS}$  нерастворим в воде, в водных растворах щелочей и разбавленных кислотах (кроме азотной). Хлороводородная и серная (средней концентрации) кислоты выделяют сероводород из сульфида, а концентрированные кислоты-окислители окисляют сульфид свинца(II) до сульфата свинца:



При прокаливании в потоке кислорода или воздуха происходит окисление атома серы и образуется оксид свинца(II):  $2\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{SO}_2$ .

Восстановить сульфид свинца до металлического свинца можно нагреванием в токе водорода:  $\text{PbS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}$ .

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как изменяются металлические свойства элементов в ряду: кремний (Si) — германий (Ge) — олово (Sn)? Ответ мотивируйте.

2. Приведите молекулярные и электронные уравнения реакций, в которых оксид углерода(II) (CO) является окислителем, восстановителем и лигандом. Объясните причины этих явлений.

3. Чему равна сумма всех коэффициентов в уравнении реакции германия со смесью азотной и хлороводородной кислотой? Образуется хлорид германия(IV), а окислитель приобретает степень окисления +2.

4. Чему равна сумма всех коэффициентов в уравнении реакции свинца с азотной кислотой? Восстановитель и окислитель приобретают степени окисления +2.

### Примеры решения задач

1. Как изменяются степени окисления химических элементов группы 14 сверху вниз по группе? Сказывается ли лантанидное сжатие на их химических свойствах? Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов химических элементов в степени окисления +4?

*Решение.* Для элементов углерода и кремния характерны ковалентные соединения, для олова и свинца — ионные. В ряду  $C - Si - Ge - Sn - Pb$  наблюдается монотонное изменение свойств от неметаллических к металлическим, уменьшается устойчивость соединений с элементами в высшей степени окисления +4 и возрастает стабильность соединений с низшей степенью окисления +2. В шестом периоде между лантаном и свинцом находятся 10  $d$ -элементов, но лантанидное сжатие практически почти не повлияло на размер радиусов атомов свинца. Реакционная способность олова и свинца достаточно близкая. Свинец в соединениях сохранил тенденцию, начатую с германия, к проявлению амфотерности свойств оксидов и гидроксидов при усилении металлических свойств.

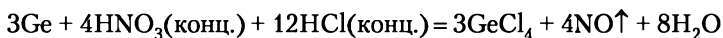
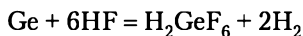
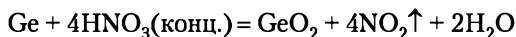
Об усилении металлических свойств свидетельствуют изменения кислотно-основных свойств оксидов и соответственно гидроксидов элементов в степени окисления +4 при переходе от углерода к свинцу:

$CO_2$	$SiO_2$	$GeO_2$	$SnO_2$	$PbO_2$
Кислотные	Слабые кислотные	Амфотерные	Амфотерные с преобладанием основных	

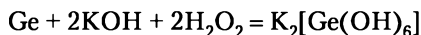
Кислотные свойства соответствующих гидроксидов изменяются аналогично.

2. Как реагирует германий с кислотами и со щелочами?

*Решение.* Германий не реагирует с кислотами-неокислителями. Он растворяется в кислотах-окислителях: азотной, серной и во фтороводородной (плавиковой) кислотах, а также в «царской водке» ( $HNO_3$ (конц.) +  $3HCl$ (конц.)):



Разбавленные растворы щелочей разрушают германий, но в присутствии окислителей реакция протекает с образованием комплексных солей — германатов.



### Задачи для самостоятельного решения

1. Почему углерод образует больше химических соединений, чем другие элементы в Периодической системе, вместе взятые? Какой еще элемент обладает такими же особенностями? С чем это связано?

2. Какова природа химической связи атомов углерода с другими элементами Периодической системы?



3. Как можно объяснить, что для угольной кислоты известна только мета-форма, а для кремниевой — и мета-, и орто-формы?
4. Какая связь наиболее характерна для химии углерода и какая — для химии кремния?
5. За счет чего связь Si—O более прочна, чем связь C—O?
6. Почему фтороводородную (плавиковую) кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде?
7. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладает оксид кремния(II) SiO? Поясните это на примере его взаимодействия с гидроксидом натрия NaOH.
8. Как ведет себя олово в концентрированной и разбавленной азотной кислотах? Какие общие выводы при этом можно сделать?
9. Какие оксиды образуют олово и свинец при нагревании на воздухе? Какие выводы о химии этих элементов можно сделать на основании этого факта?
10. Для свинца, помимо PbO и PbO<sub>2</sub>, известны оксиды Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Как можно объяснить отсутствие подобных соединений для олова?
11. Какое соединение является более сильным окислителем: PbO<sub>2</sub> в кислой среде или плюмбат натрия Na<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>] в щелочной? Чем это можно объяснить?
12. При взаимодействии олова с серной кислотой можно получить как SnSO<sub>4</sub>, так и Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Как надо осуществлять взаимодействие для получения указанных соединений? Каковы особенности поведения SnSO<sub>4</sub> при нагревании?
13. Как можно получить PbSO<sub>4</sub> и Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>? Что можно сказать об отношении этих соединений к воде?
14. Чем отличаются станнаты от станнитов? Приведите уравнения реакций.
15. Германий растворяется в концентрированной серной кислоте. Сколько литров газа (нормальные условия) выделится, если растворилось 72,59 г германия?
- Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие соединения образуются при окислении углерода концентрированной серной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.): а) H<sub>2</sub>O; б) CO; в) CO<sub>2</sub>; г) SO<sub>2</sub>; д) H<sub>2</sub>?  
1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.
2. Какие соединения образуются при нагревании углерода с оксидом кальция CaO: а) CaC<sub>2</sub>; б) CaCO<sub>3</sub>; в) CO; г) CO<sub>2</sub>; д) O<sub>2</sub>?  
1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в; 5) б, в.
3. Какие химические реакции используются в промышленности для получения сверхчистого (полупроводникового) кремния: а) SiO<sub>2</sub> + 2Mg = Si + 2MgO; б) SiCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub> = Si + 4HCl; в) SiO<sub>2</sub> + 2C = Si + 2CO; г) SiO<sub>2</sub> + C = Si + CO<sub>2</sub>; д) SiHCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> = Si + 3HCl?  
1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.
4. Какие соединения образуются при взаимодействии кремния с раствором гидроксида натрия NaOH: а) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; б) H<sub>2</sub>; в) H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; г) Na<sub>4</sub>Si; д) SiO<sub>2</sub>?  
1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.
5. Какие соединения образуются при растворении кремния в смеси фтороводородной (плавиковой) HF и азотной кислот HNO<sub>3</sub>: а) H<sub>2</sub>O; б) NO; в) H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]; г) SiO<sub>2</sub>; д) SiF<sub>4</sub>.  
1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, б, в.

6. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при действии на олово концентрированной азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ ?

1) Нитрат олова(II)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ; 2) нитрат олова(IV)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ ; 3)  $\alpha$ -оловянная кислота  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ); 4)  $\beta$ -оловянная кислота  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ); 5) реакция не идет.

7. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при взаимодействии хлорида олова(IV)  $\text{SnCl}_4$  с водным раствором аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ?

1) Реакция не идет; 2) хлорид олова(II)  $\text{SnCl}_2$ ; 3) гексахлорооловянная кислота  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ; 4)  $\beta$ -оловянная кислота  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ); 5)  $\alpha$ -оловянная кислота  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ).

8. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции хлорида олова(II)  $\text{SnCl}_2$  с сернистой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в кислой среде ( $\text{HCl}$ ): а)  $\text{SnCl}_4$ ; б)  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{S}$ ; д)  $\text{Cl}_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в, г.

9. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при сплавлении свинца с гидроксидом калия  $\text{KOH}$ ?

1) Плюмбит калия  $\text{K}_2\text{PbO}_2$ ; 2) гидроксоплюмбит калия  $\text{K}_2\text{PbO}(\text{OH})_2$ ; 3) гидроксид свинца(II)  $\text{PbO}$ ; 4) плюмбат калия  $\text{K}_2\text{PbO}_3$ ; 5) гидроксоплюмбат калия  $\text{K}_2\text{PbO}_2(\text{OH})_2$ .

10. С какими кислотами свинец не взаимодействует при комнатной температуре: а) с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой  $\text{HCl}$ ; б) с разбавленной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в) с концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) с разбавленной азотной кислотой  $\text{HNO}_3$ ; д) с уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

## Глава 23

### ГРУППА 15: АЗОТ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

Все элементы группы 15 относятся к *p*-элементам и имеют общую электронную формулу  $s^2p^3$ . По мере увеличения  $Z$  и главного квантового числа  $n$  утрачиваются неметаллические свойства элементов и *p*-элементы приобретают металлические свойства, хотя, в полном смысле слова, металлами их назвать нельзя. Металлические свойства сильнее всего выражены у висмута и в меньшей степени у сурьмы, а мышьяк только участвует в некоторых сплавах наряду с металлами.

Азот N и фосфор P являются элементами-неметаллами, мышьяк As обладает амфотерными свойствами с преобладанием неметаллических свойств. Сурьму Sb и висмут Bi относят к металлам. Таким образом, элементы группы 15 Периодической системы являются группой, где очень резко изменяются свойства: от неметалла до металла.

#### Нахождение в природе

В свободном состоянии **азот** ( $Z = 7$ ) химически инертен. Наибольшее его количество содержится в атмосфере, основную массу которой (75,6%) составляет свободный азот  $N_2$ . Сложные структуры органических соединений азота находятся в составе всех живых организмов и природной флоры. Получение азота состоит в отделении его от кислорода и от других составных частей воздуха посредством глубокого охлаждения воздуха. Азот химически инертен,  $T_{пл} = -210^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = -196^\circ\text{C}$ . Газообразный азот используют в синтезах производных в различных отраслях химической технологии. Наибольшее его количество расходуется в производстве минеральных удобрений (нитратов) и взрывчатых веществ. Перевод азота в связанное состояние осуществляется методом синтеза аммиака:  $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$ . Процесс ведут при температуре  $500^\circ\text{C}$  (на катализаторе) и давлении 10–60 МПа. Мировая выработка аммиака исчисляется десятками миллионов тонн. Сейчас в пределах Хибинского массива разведано 10 месторождений, суммарные запасы которых составляют 3,6 млрд т, а в целом на Кольском полуострове запасы руды составляют около 20 млрд т. Учитывая, что за все прошедшее время было добыто неполных 1,5 млрд т, запасов апатита в России должно хватить еще на много лет.

Содержание **фосфора** ( $Z = 15$ ) в земной коре оценивается в  $8 \cdot 10^{-2}\%$ . Фосфор — 11-й по распространенности элемент на Земле и входит в двадцатку наиболее распространенных элементов Солнечной системы. Обычно промышленным считается такое месторождение фосфора, которое дает не менее 6000 т фосфатной породы с 1 га. В открытых карьерах фосфат

добывается скребковыми экскаваторами. Сначала удаляются наносы песков и пустая порода, а затем извлекают фосфатную руду. От карьеров до обогачительных фабрик руда может подаваться (на расстояния в несколько километров) по стальным трубам в виде водной пульпы.

В морской воде неорганический фосфор находится только в виде ортофосфат-аниона. Средняя концентрация фосфора в морской воде очень мала и составляет 0,07 мг/л. Общее океаническое количество фосфора оценивается в  $9,8 \cdot 10^{10}$  т.

В атмосфере Земли фосфор отсутствует полностью.

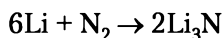
**Мышьяк** ( $Z = 33$ ) — рассеянный элемент. Среднее содержание мышьяка в земной коре (кларк)  $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ . Он присутствует в большинстве изверженных пород. Поскольку соединения мышьяка летучи при высокой температуре, элемент не накапливается при магматических процессах. Он концентрируется, осаждаясь из горячих глубинных вод (вместе с S, Se, Sb, Fe, Co, Ni, Cu и другими элементами). При извержении вулканов мышьяк в виде летучих соединений попадает в атмосферу. Так как мышьяк многовалентен, на его миграцию оказывает большое влияние окислительно-восстановительная среда. В окислительных условиях земной поверхности образуются соли арсенаты ( $\text{As}^{5+}$ ) и арсениты ( $\text{As}^{3+}$ ). Это редкие минералы, встречающиеся только на участках месторождений мышьяка. Еще реже встречается самородный мышьяк и минералы  $\text{As}^{2+}$ . Из многочисленных минералов мышьяка (около 180) основное промышленное значение имеет лишь арсенопирит (мышьяковый колчедан)  $\text{FeAsS}$ . Довольно часто встречаются еще два природных соединения мышьяка с серой: оранжево-красный прозрачный реальгар  $\text{As}_4\text{S}_4$ , золотистый и лимонно-желтый аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ . В небольших концентрациях мышьяк часто содержится в свинцовых, медных и серебряных рудах.

Среднее содержание **сурьмы** ( $Z = 51$ ) в земной коре (кларк) составляет  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . В магме и биосфере сурьма рассеяна. Из 27 минералов сурьмы главное промышленное значение имеет антимонит (сурьмяный блеск,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), а также так называемые блеклые руды:  $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Иногда встречается самородная сурьма. Мировые запасы сурьмы, оцениваемые в 6 млн т, сосредоточены, главным образом, в Китае (52% мировых запасов), а также в Мексике и Боливии. Благодаря сродству с серой сурьма в виде примеси часто встречается в сульфидах мышьяка, висмута, никеля, свинца, ртути, серебра и других элементов.

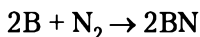
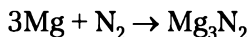
Содержание **висмута** ( $Z = 83$ ) в земной коре составляет  $2 \cdot 10^{-5}\%$ . Он считается очень редким элементом. В природе висмут встречается в виде многочисленных минералов, из которых главнейшие — висмутин (висмутовый блеск)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , висмут самородный Bi, бисмит (висмутовая охра)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , бисмутин  $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$  и др. Около 90% мирового потребления покрывается попутным извлечением висмута при переработке полиметаллических руд.

### Химические свойства

В свободном состоянии **азот** химически инертен. При обычных условиях, вследствие большой прочности молекулы, азот реагирует только с литием, образуя нитрид лития:

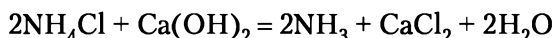


При нагревании до сравнительно невысоких температур он реагирует с некоторыми другими активными металлами (например, с кальцием, магнием) и неметаллами, также образуя нитриды:

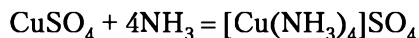
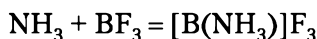


С большинством других элементов, например с водородом, азот реагирует при высокой температуре и в присутствии катализаторов. Наиболее важным нитридом водорода является аммиак  $\text{NH}_3$  — в обычных условиях бесцветный газ, с резким запахом. Степень окисления атома азота в молекуле аммиака наименьшая и составляет  $-3$ .

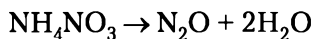
В лабораторных условиях газообразный аммиак  $\text{NH}_3$  получают из солей аммония, при действии сильного основания, например:



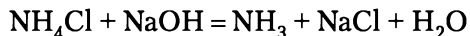
За счет неподеленной электронной пары атома азота аммиак  $\text{NH}_3$  образует с ионами или молекулами, способными принимать электронную пару и имеющими свободную орбиталь на каком-либо атоме, комплексные соединения, например:



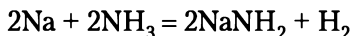
Кислоты реагирует с аммиаком в водном растворе с образованием солей аммония, таких как:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  и т.д. Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Природа конечных продуктов термического разложения солей аммония в основном определяется свойствами аниона. Если анион происходит от кислоты-окислителя, то имеет место окисление аммиачного азота, например:



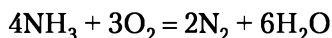
При обработке солей аммония щелочами выделяется аммиак:



Газообразный аммиак реагирует с щелочными металлами с образованием амидов:

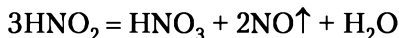


Поскольку атом азота в аммиаке имеет наименьшую степень окисления  $-3$ , то аммиак проявляет только восстановительные свойства. Например, при горении аммиака образуются азот и вода:



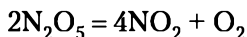
В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления от +1 до +5, образуя оксиды:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$  ( $N_2O_4$ ),  $N_2O_5$ .

Степень окисления атома азота в кислотном оксиде  $N_2O_3$  соответствует азотистой кислоте  $HNO_2$  ( $K_d = 5 \cdot 10^{-4}$ ), которая существует только в разбавленных водных растворах при температуре до  $+5^\circ C$ . При нормальных условиях она быстро разлагается:

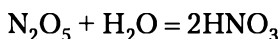


Производными азотистой кислоты являются соли — нитриты, например  $NaNO_2$ ,  $KNO_2$  и т.п. Учитывая то, что в нитритах азот имеет промежуточную степень окисления, а именно +3, эти соединения могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

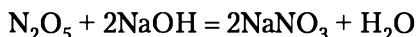
Азотный ангидрид  $N_2O_5$  является сильным окислителем, взрывоопасен, часто взрывается без видимых причин. Уже при комнатной температуре азотный ангидрид необратимо разлагается:



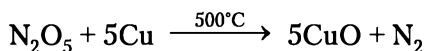
Он поглощает воду даже из влажного воздуха, образуя азотную кислоту:



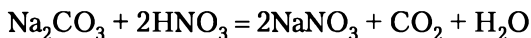
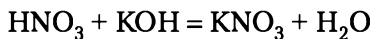
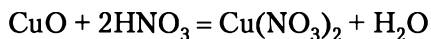
Взаимодействует со щелочами с образованием нитратов:



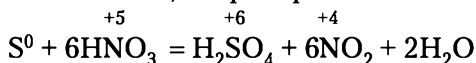
Окисляет медь до оксида:



Одним из важнейших производных азотного ангидрида  $N_2O_5$  является азотная кислота  $HNO_3$ , которая реагирует с основными оксидами и с основаниями, вытесняет слабые кислоты из их солей:

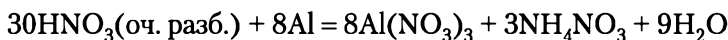
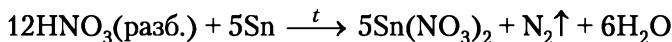
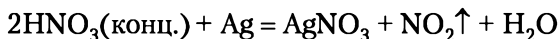


Азотная кислота является сильным окислителем и окисляет почти все металлы и неметаллы. Последние, как правило, переводятся ею в производные высшей степени окисления, например:

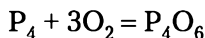
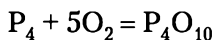


Обычно процесс восстановления  $HNO_3$  протекает в нескольких параллельных направлениях, и в результате получается смесь различных продуктов восстановления. Природа этих продуктов, их относительное содержание в смеси зависят от силы восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры. В реакциях с металлами азотная кислота любой

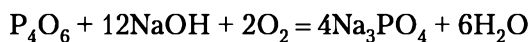
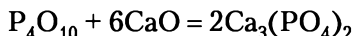
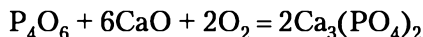
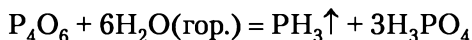
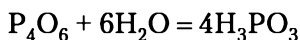
концентрации не выделяет водород, а восстанавливается до своих оксидов, молекулярного азота или аммиака (в кислой среде  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ):



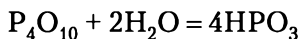
Подобно азоту, **фосфор** в соединениях, главным образом, ковалентен. Фосфор химически активен, наибольшей активностью обладает белый фосфор, состоящий из молекул  $\text{P}_4$ , красный и черный фосфор в химических реакциях гораздо пассивнее. Уже при комнатной температуре мелкодисперсный белый фосфор самовоспламеняется. При горении фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (точнее, его димер  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), при недостатке кислорода — в основном, оксид фосфора(III)  $\text{P}_2\text{O}_3$  ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ):



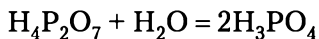
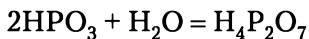
Оба кислотных оксида реагируют с водой, с основными оксидами и со щелочами. Взаимодействие  $\text{P}_4\text{O}_6$  с горячей водой протекает как реакция диспропорционирования:



Наиболее характерен для фосфора оксид  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . При его гидратации сначала образуется метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$ :



дальнейшая гидратация которой последовательно приводит к пиропосфорной  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и ортофосфорной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  кислотам:

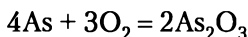


Ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — одно из наиболее важных производных фосфора(V). В водной среде ортофосфорная кислота — кислота средней силы. В отличие от азотной кислоты она не является окислителем и не разлагается при нагревании, что объясняется наибольшей устойчивостью

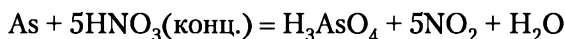
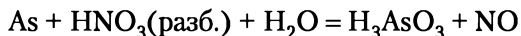


степени окисления +5 из всех возможных для фосфора. Ортофосфорная кислота является трехосновной кислотой и в водном растворе имеет три ступени диссоциации. При взаимодействии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  со щелочами преимущественно образуются дигидрофосфаты, например  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , и гидрофосфаты, например  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , которые сильно гидролизуются в водных растворах.

Хотя с виду мышьяк напоминает металл, он все же скорее является неметаллом: не образует солей, например, с серной кислотой, но сам является кислотообразующим элементом. Поэтому этот элемент часто называют полуметаллом. Серый мышьяк значительно менее активен химически, чем фосфор. В сухом воздухе мышьяк устойчив, но во влажном тускнеет и покрывается пленкой черного оксида. При нагревании на воздухе выше  $400^\circ\text{C}$  мышьяк горит, образуя мышьяковистый ангидрид  $\text{As}_2\text{O}_3$ :

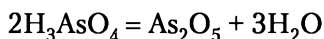


Чистый мышьяк достаточно инертен; вода, щелочи и кислоты, не обладающие окислительными свойствами, на него не действуют. Разбавленная азотная кислота окисляет его до ортомышьяковистой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , а концентрированная — до ортомышьяковой  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :



Оксид мышьяка(III)  $\text{As}_2\text{O}_3$  — соединение амфотерное с преобладанием кислотных свойств. Его гидроксид  $\text{As}(\text{OH})_3$  обладает аналогичными свойствами. Поэтому гидроксид часто записывают в виде мышьяковистой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

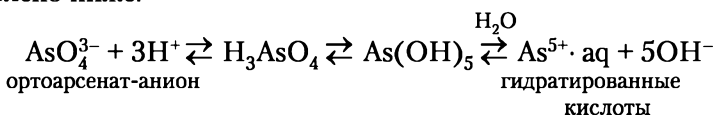
Высший оксид As — мышьяковый ангидрид  $\text{As}_2\text{O}_5$  — может быть получен осторожной дегидратацией мышьяковой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  при  $200^\circ\text{C}$ :



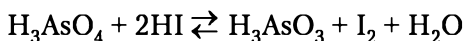
Мышьяковый ангидрид представляет собой белую стекловидную массу, расплывающуюся на воздухе и разлагающуюся при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  до  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ :  $\text{As}_2\text{O}_5 = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2\uparrow$ .

В воде  $\text{As}_2\text{O}_5$  очень медленно растворяется, образуя гидраты. Подобно фосфорному ангидриду  $\text{As}_2\text{O}_5$  дает три гидрата:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  — орто-,  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  — пиро- и  $\text{HAsO}_3$  — метамышьяковую кислоту.

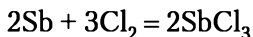
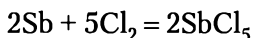
Мышьяковая кислота более сильная, чем мышьяковистая,  $K_{\text{д}_1} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{\text{д}_2} = 1,7 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{\text{д}_3} = 2,95 \cdot 10^{-12}$  и проявляет амфотерность, что схематично представлено ниже:



Окислительные свойства мышьяковой кислоты заметно проявляются лишь в кислой среде, причем она способна окислить  $\text{HI}$  до  $\text{I}_2$  по обратимой реакции:

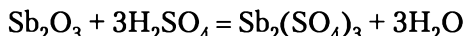


**Сурьма** проявляет, в сравнении с мышьяком, более выраженные металлические свойства. В химическом отношении сурьма малоактивна. На воздухе не окисляется вплоть до температуры плавления. С азотом и водородом не реагирует. Металл активно взаимодействует с хлором и другими галогенами, образуя галогениды сурьмы:

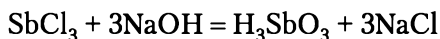


С кислородом сурьма взаимодействует при температуре выше  $630^\circ\text{C}$  с образованием триоксида сурьмы или сурьмянистого ангидрида  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :  
 $4\text{Sb} + 3\text{O}_2 = 2\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Оксид сурьмы(III) обладает амфотерными свойствами и реагирует со щелочами и кислотами:



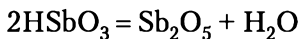
Гидроксид сурьмы(III)  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  получается в виде белого хлопьевидного осадка при действии щелочей на соли сурьмы(III):



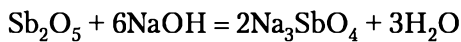
Он проявляет амфотерные свойства, т.е. легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах. При добавлении к раствору кислот равновесие смещается влево и образуются соли катиона  $\text{Sb}^{3+}$ , а при добавлении щелочей равновесие смещается вправо и получают соответственно **антимониты** — соли с катионом  $\text{SbO}_3^{3-}$ . Известны лишь единичные представители этих соединений, такие, например, как  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{SbPO}_4$ .

С точки зрения окислительно-восстановительных свойств, сурьмянистая кислота не является типичным восстановителем, хотя ее окисление в щелочной среде происходит довольно легко.

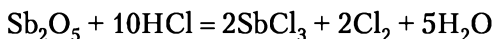
Высший оксид сурьмы — сурьмяный ангидрид  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  — может быть получен осторожным нагреванием его гидрата при  $275^\circ\text{C}$ :



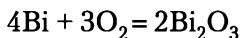
Оксид сурьмы(V)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  обладает главным образом кислотными свойствами:



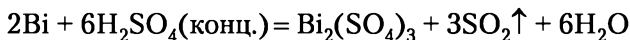
и является окислителем:



**Висмут**, серебристо-серый металл с розоватым оттенком, в сухом воздухе устойчив, во влажном наблюдается его поверхностное окисление. При нагревании выше температуры  $1000^\circ\text{C}$  он сгорает голубоватым пламенем с образованием оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :

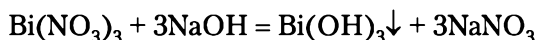


Висмут нерастворим в воде. В ряду напряжений металлов он стоит между водородом и медью, поэтому в разбавленной серной и хлороводородной кислотах не растворяется; растворение в концентрированных серной и азотной кислотах идет с выделением  $\text{SO}_2$  и соответствующих оксидов азота(II):

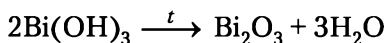


Висмут проявляет валентность 2, 3 и 5 (наиболее устойчивая 3). Соединения висмута низших валентностей имеют основной характер, высших — кислотный. Соединения пентавалентного висмута являются сильными окислителями.

**Оксид висмута(III)**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  нерастворим в воде, растворяется в сильных кислотах с образованием солей типа  $\text{BiCl}_3$  и с большим трудом в концентрированных растворах щелочей. Наилучшим способом получения гидроксида висмута считается взаимодействие растворов солей висмута(III), например нитрата  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или сульфата  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , с избытком раствора щелочи:

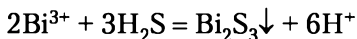
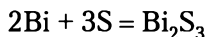


При этом в осадок выпадает гидроксид висмута(III), который затем обезвоживают прокаливанием:



**Гидроксид висмута(III)**  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  имеет амфотерный характер. Однако его кислотная функция выражена столь слабо, что обнаруживается лишь по незначительной растворимости этого гидроксида в крепких растворах сильных щелочей. Он растворяется в минеральных кислотах.

Весьма характерный для висмута **сульфид**  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  может быть получен как прямым взаимодействием элементов при нагревании, так и обменными реакциями солей висмута с сероводородом  $\text{H}_2\text{S}$  или сульфидом натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  в растворах:



Полученный сухим путем (а также природный)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  представляет собой серо-черное кристаллическое вещество. Для растворения сульфида висмута(III) наиболее целесообразно использовать горячую азотную кислоту:



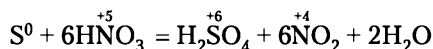
## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем объясняется химическая инертность газообразного азота?
2. Какие степени окисления проявляет атом азота в своих соединениях?
3. Объясните, почему молекула аммиака способна к образованию солей и комплексов с ионами металлов.
4. Укажите, какие вещества получаются при восстановлении и окислении азотистой кислоты.
5. В какие вещества превращаются неметаллы при действии на них концентрированной азотной кислоты? Какие металлы группы 15 растворяются в ней?
6. Какую смесь называют «царской водкой»? На чем основано ее окислительное действие?
7. В какой степени окисления наиболее устойчив атом фосфора?
8. Чему равна основность ортофосфористой кислоты? Сколько типов солей она образует и какие окислительно-восстановительные свойства для них характерны?

## Примеры решения задач

1. Как реагируют концентрированная и разбавленная азотная кислота с металлами и неметаллами?

**Решение.** Азотная кислота является сильным окислителем и окисляет почти все металлы и неметаллы. Последние, как правило, переводятся ею в производные высшей степени окисления, например:



Из металлов только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал и вольфрам устойчивы к действию азотной кислоты. Некоторые металлы (например, железо, алюминий, хром) поверхность пассивируются концентрированной азотной кислотой. Окислительными свойствами обладают и водные растворы азотной кислоты. В реакциях с металлами азотная кислота не выделяет водород (в любой концентрации), а восстанавливается до оксидов, молекулярного азота или аммиака в зависимости от активности металла. Происходящие при этом процессы (металл +  $\text{HNO}_3 \rightarrow$  соль азотной кислоты + газ + вода) схематично отражены ниже.

Азотная кислота

Концентрированная		Разбавленная	
Fe, Al, Cr, пассивирует, с Au, Pt не реагирует	с тяжелыми металлами, до $\text{NO}_2$	с щелочными и щелочноземельными металлами, до $\text{N}_2\text{O}$	с тяжелыми металлами, до NO
			с щелочными и щелочноземельными металлами, а также Sn и Fe, до $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

2. Какими химическими свойствами обладают гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  и гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$ ?

**Решение.** В молекуле гидразина атомы азота имеют неподеленные пары электронов, что обуславливает способность к реакциям присоединения. Гидразин присоединяет ионы водорода кислот по донорно-акцепторному механизму с образованием гидрохлоридов двух рядов, например:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , проявляя основные свойства. Гидразин является сильным восстановителем, при его горении в присутствии кислорода выделяется большое количество теплоты. Является составной частью ракетного топлива.

В гидроксиламине также имеется неподеленная пара электронов. Степень окисления атома азота в гидроксиламине –1, поэтому он проявляет как окислительные,

так и восстановительные свойства, главным образом, в виде солей. Его применяют как восстановитель в ряде процессов в органической химии.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Каковы промышленные источники получения химических элементов группы 15 и какими способами получают их простые вещества? Приведите общую характеристику химических элементов группы 15. Как изменяются свойства от типичного неметалла до типичного металла сверху вниз по группе по мере увеличения главного квантового числа  $n$ ? Как изменяются характерные степени окисления атомов?

2. Напишите общее обозначение конфигурации валентных электронов в основном состоянии для элементов группы 15. Как метод валентных связей (ВС) объясняет большую энергию диссоциации молекулы азота? Назовите промышленные источники получения азота. Каковы степени окисления атома азота? Перечислите классы азотсодержащих соединений.

3. Сколько у атома фосфора валентных электронов в основном состоянии? Каковы степени окисления атомов фосфора? Назовите источники и способы получения этого химического элемента и его важнейших соединений. Опишите промышленное получение фосфора. Перечислите классы фосфорсодержащих соединений. Приведите примеры.

4. Изобразите структуры молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{PCl}_3$  по Льюису. Какими химическими свойствами они обладают? Как изменяются свойства оксидов азота и фосфора в соответствии со степенями окисления? Как получают и какими свойствами обладают соответствующие гидроксиды азота и фосфора?

5. Как изменяются кислотно-основные, амфотерные и окислительно-восстановительные свойства соединений группы 15? Приведите примеры уравнений реакций.

6. Из чего и как в промышленных условиях получают аммиак и исходные вещества для его синтеза? Поскольку промышленный синтез аммиака происходит с выходом целевого продукта 33%, то объясните, как 67% непрореагировавших веществ возвращают в процесс получения аммиака? Как открыть образование аммиака в лабораторных условиях?

7. Какие реакции характерны для аммиака? Приведите примеры реакций вплоть до образования комплексных соединений.

8. Какие из оксидов азота являются солеобразующими? Как получают оксиды азота и какие свойства они проявляют?

9. Как реагируют металлы с разбавленной и концентрированной азотной кислотой? Приведите примеры уравнений реакций.

10. Каково строение фосфористой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и ортофосфорной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  кислот? Как их получают? Как получают и применяют соли кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , называемые суперфосфатами: простой суперфосфат, двойной суперфосфат?

11. Назовите промышленные источники получения элементов подгруппы мышьяка. Как получают чистые элементы подгруппы мышьяка, оксиды мышьяка, сурьмы и висмута ( $\text{ЭO}_3$ ) и соответствующие им оксиды и гидроксиды? Охарактеризуйте их свойства, приводя уравнения реакций.

12. Как получают и как изменяются восстановительные свойства арсина, стибина, висмутина, оксидов и гидроксидов элементов подгруппы мышьяка? Приведите соответствующие уравнения реакций.

13. Перечислите молекулярность и модификации элементарного фосфора. Каковы степени окисления и образование фосфорсодержащих соединений? Можно ли применять тригалогениды и пентагалогениды фосфора для галогенирования соединений? Приведите примеры реакций.

14. Как суперфосфаты: простой, двойной, преципитат и аммофосы при внесении в землю в качестве удобрений изменяют pH почвы земли? Какая из солей имеет большее содержание фосфора? Напишите уравнения реакций получения этих солей и их гидролиза в ионно-молекулярном и молекулярном виде.

15. Как метод валентных связей (ВС) объясняет образование молекулы азота? Сколько π- и σ-связей в этой молекуле? По какому типу химической связи построена молекула N<sub>2</sub>? Как объяснить малую реакционную способность молекул азота? Какие степени окисления характерны для атомов азота? Приведите примеры соединений азота с различным типом гибридизации его валентных орбиталей.

16. Как изменяются окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства соединений элементов в ряду: N – P – As – Sb – Bi?

17. Напишите уравнения реакций:



18. Какое строение имеют и реакционную способность проявляют азотистая и азотная кислоты? Приведите примеры уравнений реакций, подтверждающих окислительно-восстановительные свойства HNO<sub>2</sub> и ее солей. Какая из кислот: азотистая или азотная более устойчивая и более сильная? Предположите, почему.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие соединения образуются при окислении углерода концентрированной серной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а) H<sub>2</sub>O; б) CO; в) CO<sub>2</sub>; г) SO<sub>2</sub>; д) H<sub>2</sub>?

1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.

2. Какие соединения образуются при нагревании углерода с оксидом кальция CaO: а) CaC<sub>2</sub>; б) CaCO<sub>3</sub>; в) CO; г) CO<sub>2</sub>; д) O<sub>2</sub>?

1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в; 5) б, в.

3. Какие химические реакции используются в промышленности для получения сверхчистого (полупроводникового) кремния: а) SiO<sub>2</sub> + 2Mg = Si + 2MgO; б) SiCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub> = Si + 4HCl; в) SiO<sub>2</sub> + 2C = Si + 2CO; г) SiO<sub>2</sub> + C = Si + CO<sub>2</sub>; д) SiHCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> = Si + 3HCl?

1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии кремния с раствором гидроксида натрия NaOH: а) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; б) H<sub>2</sub>; в) H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; г) Na<sub>4</sub>Si; д) SiO<sub>2</sub>?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.

5. Какие соединения образуются при растворении кремния в смеси фтороводородной (плавиковой) HF и азотной кислот HNO<sub>3</sub>: а) H<sub>2</sub>O; б) NO; в) H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]; г) SiO<sub>2</sub>; д) SiF<sub>4</sub>?

1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, б, в.

6. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при действии на олово концентрированной азотной кислоты HNO<sub>3</sub>?

1) Нитрат олова(II) Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2) нитрат олова(IV) Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; 3) α-оловянная кислота SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>); 4) β-оловянная кислота SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>); 5) реакция не идет.

7. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при взаимодействии хлорида олова(IV) SnCl<sub>4</sub> с водным раствором аммиака NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O?

1) Реакция не идет; 2) хлорид олова(II) SnCl<sub>2</sub>; 3) гексахлорооловянная кислота H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]; 4) β-оловянная кислота SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>); 5) α-оловянная кислота SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>).

8. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции хлорида олова(II)  $\text{SnCl}_2$  с сернистой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в кислой среде ( $\text{HCl}$ ): а)  $\text{SnCl}_4$ ; б)  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{S}$ ; д)  $\text{Cl}_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в, г.

9. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при сплавлении свинца с гидроксидом калия  $\text{KOH}$ ?

1) Плюмбит калия  $\text{K}_2\text{PbO}_2$ ; 2) гидроксоплюмбит калия  $\text{K}_2\text{PbO}(\text{OH})_2$ ; 3) гидроксид свинца(II)  $\text{PbO}$ ; 4) плюмбат калия  $\text{K}_2\text{PbO}_3$ ; 5) гидроксоплюмбат калия  $\text{K}_2\text{PbO}_2(\text{OH})_2$ .

10. С какими кислотами свинец не взаимодействует при комнатной температуре: а) с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой  $\text{HCl}$ ; б) с разбавленной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в) с концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) с разбавленной азотной кислотой  $\text{HNO}_3$ ; д) с уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) а, б, в.



## Глава 24

### ГРУППА 16, ХАЛЬКОГЕНЫ: КИСЛОРОД, СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ, ЛИВЕРМОЛИЙ

Полоний и ливермолий — радиоактивные металлы и  $\alpha$ -излучатели; их свойства изучаются. **Ливермолий** ( $Z = 116$ ) получен термоядерным синтезом и официально утвержден в июне 2011 г. с электронной конфигурацией  $5f^{14}6d^{10}7s^27p^4$ . Имеет в соединениях предполагаемую степень окисления +2, образует оксид  $LvO$ , галогениды общей формулы  $LvHal_4$ , где  $Hal$  — галогены. Степень окисления +6 для ливермолия не характерна. Предполагается структура его гидрида  $H_2Lv$ .

**Полоний** ( $Z = 84$ ) летуч, его хранят в запаянных стеклянных ампулах.

Общее название элементов группы 16 — **халькогены** (термин «халькоген» происходит от греческих слов *chalko* — медь и *gennaio* — рождаю), т.е. «рождающие медные руды», обусловлено тем, что в природе они встречаются чаще всего в форме соединений меди (оксидов, сульфидов, селенидов, теллуридов).

В основном состоянии атомы халькогенов имеют электронную конфигурацию  $ns^2np^4$  с двумя неспаренными  $p$ -электронами.

При переходе от кислорода к полонию размеры атомов увеличиваются, а энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются. По электроотрицательности атом кислорода (3,5) уступает лишь атому фтора (4,1). Кислород, сера и селен относятся к типичным неметаллам.

В соединениях серы, селена, теллура с кислородом и галогенами реализуются степени окисления +6, +4 и +2. С большинством других элементов они образуют **халькогениды**, где атомы элементов находятся в степени окисления –2. Устойчивость соединений с высшей степенью окисления атомов этой группы уменьшается от теллура к полонию. В соединениях с отрицательными степенями окисления от серы к теллуру увеличиваются восстановительные свойства, а в соединениях с положительными степенями окисления — окислительные.

#### Нахождение в природе

**Кислород** ( $Z = 16$ ) — самый распространенный на Земле элемент, на его долю приходится около 47,4% массы твердой земной коры. В атмосфере содержание свободного кислорода составляет 20,95% (объемных). Кислород необходим для существования жизни на Земле: животные и растения потребляют кислород в процессах дыхания, а растения выделяют кислород в процессе фотосинтеза. Кислород — основной биогенный элемент, входящий в состав молекул всех важнейших веществ, обеспечивающих струк-

туру и функции клеток — белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов (жиров) и т.д.

**Сера** ( $Z = 32$ ) встречается в свободном состоянии (самородная сера) и в виде соединений — сульфидов, сульфатов. Важнейшими являются руды:  $\text{FeS}_2$  — железный колчедан или пирит,  $\text{ZnS}$  — цинковая обманка,  $\text{PbS}$  — свинцовый блеск,  $\text{HgS}$  — киноварь и др., а также соли серной кислоты (в виде кристаллогидратов):  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — гипс,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — глауберова соль и др. Огромное количество серы содержится в составе нефти и в нефтяных газах, откуда ее извлекают в технологических процессах сероочистки нефти. Газообразные вещества при извержении вулканов содержат  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Селен** ( $Z = 34$ ) — очень редкий и рассеянный элемент, образует 38 самостоятельных минералов — природных селенидов, селенитов, селенатов и др.

**Теллур** ( $Z = 52$ ) — один из наиболее редких элементов. В магме и биосфере теллур рассеян; из некоторых горячих подземных источников он осаждается вместе с S, Ag, Au, Pb и другими элементами. Известны гидротермальные месторождения золота и цветных металлов, обогащенные теллуром. С ними связано нахождение около 40 минералов этого элемента (важнейшие — алтаит  $\text{PbTe}$ , сильванит  $\text{AgAuTe}_4$ , калаверит  $\text{AuTe}_2$  и другие природные теллуриды).

**Полоний** является радиоактивным элементом. Он присутствует в урановых и ториевых минералах. Радионуклид полоний-210 содержится в табаке и в табачном дыме, о чем предпочитают умалчивать производители табака, которые обнаружили этот элемент более 40 лет тому назад, но попытки изъять его были безуспешны.

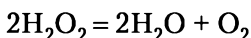
**Простые вещества. Получение.** Атмосферный кислород состоит из двухатомных молекул. Энергия диссоциации молекулы  $\text{O}_2$  на атомы довольно высока и составляет 493,57 кДж/моль. Диссоциация заметно протекает только при нагревании до 2000°C. Высокая прочность химической связи между атомами в молекуле  $\text{O}_2$  приводит к тому, что при комнатной температуре газообразный кислород химически мало активен.

Кислород в промышленности получают за счет разделения воздуха при низких температурах. Сначала воздух сжимают компрессором, при этом воздух разогревается. Сжатому газу дают охладиться до комнатной температуры, а затем обеспечивают его свободное расширение. При расширении температура газа резко понижается. Охлажденный воздух, температура которого на несколько десятков градусов ниже температуры окружающей среды, вновь подвергают сжатию до 10–15 МПа. Затем снова «отбирают» выделившуюся теплоту. Через несколько циклов сжатия — расширения температура падает ниже температуры кипения и кислорода, и азота. Образуется жидкий воздух, который подвергают процессу перегонки (дистилляции). Температура кипения кислорода (–182,9°C) более чем на 10 градусов выше, чем температура кипения азота (–195,8°C). Поэтому из жидкого состояния азот испаряется первым, а в остатке накапливается кислород. За счет медленной (фракционной) дистилляции удается получить чистый кислород, в котором содержание примеси азота

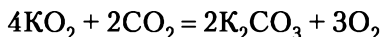
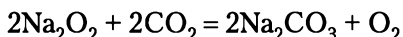
составляет менее 0,1% (объемных). Более чистый кислород можно получить при электролизе водных растворов щелочей (NaOH или KOH) или солей кислородсодержащих кислот (обычно используют водный раствор сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). В лабораторных условиях небольшое количество не очень чистого кислорода можно получить при нагревании  $\text{KMnO}_4$ :



Кислород получают разложением пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии катализатора — твердого диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ :



Источником кислорода в космических кораблях, на подводных лодках и в других замкнутых помещениях служит смесь пероксида натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и супероксида калия  $\text{KO}_2$ . При взаимодействии этих соединений с углекислым газом освобождается кислород:



Аллотропной модификацией кислорода является **озон**  $\text{O}_3$ . Молекула его трехатомна и имеет строение незавершенного треугольника  $\text{O}—\text{O}—\text{O}$ . Угол между валентными связями составляет  $116,78^\circ$ . Центральный атом кислорода  $sp^2$ -гибридизован и имеет одну неподеленную пару электронов. Порядок каждой связи — 1,5. Озон — сильный окислитель. При обычной температуре окисляет даже серебро. Поэтому дышать воздухом со значительным содержанием озона нельзя, так как он разрушает ткани дыхательных путей. В естественных условиях озон образуется из кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10—30 км — под действием ультрафиолетовых солнечных лучей. Он задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца. Кроме этого, озон поглощает инфракрасные лучи Земли, препятствуя ее нагреванию. Таким образом, аллотропная форма кислорода — озон играет большую роль в сохранении жизни на Земле. В промышленности озон получают из воздуха или кислорода в озонаторах действием так называемого тихого электрического разряда при напряжении 12 000 В. Применение озонаторов для обезвреживания питьевой воды, как показывают инженерные расчеты, в 2,5—3 раза экономичнее ее хлорирования.

**Сера** — твердое кристаллическое вещество. При плавлении превращается в подвижную желтую жидкость, которая при температуре выше  $160^\circ\text{C}$  бурлит, а около  $190^\circ\text{C}$  становится вязкой темно-коричневой массой. При  $300^\circ\text{C}$  сера вновь становится жидкотекучей. Это обусловлено изменением строения молекул: при  $160^\circ\text{C}$  кольца, состоящие из  $\text{S}_8$ , начинают разрываться, дальнейшее нагревание выше  $190^\circ\text{C}$  уменьшает среднюю длину таких цепей. Если расплавленную серу, нагретую до  $250—300^\circ\text{C}$ , влить тонкой струей в холодную воду, то получается коричнево-желтая упругая масса (пластическая сера). При комнатной температуре эта модификация превращается в устойчивую и хрупкую с  $T_{\text{кип}} = 444,6^\circ\text{C}$ , которая

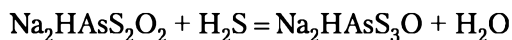
является одной из *стандартных точек международной температурной шкалы*, по которой проверяются точнейшие термометры. При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются и приблизительно при 1500°C заметно диссоциируют на атомы.

Элементарную серу получают из серы самородной, а также окислением сероводорода или восстановлением сернистого ангидрида SO<sub>2</sub>. Добыча руды открытым способом происходит следующим образом. Шагающие экскаваторы снимают пласты пород, под которыми залегает руда. Взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на сероплавильный завод, где готовят концентрат и из него извлекают серу. Известны несколько методов получения серы из серных руд. Теплота, необходимая для выплавления серы из руды, получается при сжигании части добытой серы. Процесс малоэффективен, а потери достигают 45%. В автоклавном процессе обогащенный концентрат серной руды, содержащий до 80% серы, в виде жидкой пульпы с реагентами подается насосами в автоклав. Туда же под давлением подается водяной пар. Пульпа нагревается до 130°C. Сера, содержащаяся в концентрате, плавится и отделяется от породы. После недолгого отстоя выплавленная сера сливается. Затем из автоклава выпускаются так называемые хвосты — взвесь пустой породы в воде. Они содержат еще довольно много серы и вновь поступают на обоганительную фабрику.

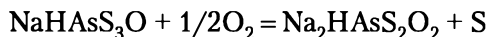
В 1890 г. Г. Фраш предложил плавить серу под землей и через скважины, подобные нефтяным, выкачивать ее на поверхность. Сравнительно невысокая (меньше 120°C) температура плавления серы подтверждала реальность идеи Фраша. Начались испытания, приведшие к успеху. В принципе, установка Фраша очень несложна: труба в трубе. В пространство между трубами подается перегретая вода и идет в пласт. А по внутренней, обогреваемой со всех сторон, трубе поднимается расплавленная сера. Современный вариант установки Фраша дополнен третьей — самой узкой трубой. Через нее в скважину подается сжатый воздух, который помогает поднять расплавленную серу на поверхность. При разработке богатой серой руды этот метод эвакуации серы весьма эффективен.

Источник сернистого водорода H<sub>2</sub>S для производства серы — коксовые, природные газы, нефть и газы крекинга нефти. Наибольшее значение имеют следующие способы, давно применяющиеся:

1) сероводород извлекают из газов раствором моногидротиоарсената натрия:

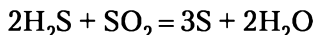


затем продувкой воздуха через раствор осаждают серу в свободном виде:

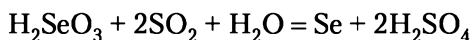


2) сероводород выделяют из газов в концентрированном виде. Основная масса сероводорода окисляется кислородом воздуха до серы и частично до SO<sub>2</sub>. После охлаждения сероводород и образовавшиеся газы (SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) поступают в два последовательных конвертора, где в присутствии

катализатора (активированный боксит или специально изготавливаемый алюмогель) происходит заключительная реакция выделения серы:

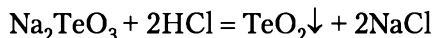


**Селен** — неметалл. Атомы селена способны образовывать молекулы  $\text{Se}_2$  или цепочки атомов  $\text{Se}_n$ , как и сера. Цепи атомов селена могут замыкаться в кольцевые молекулы  $\text{Se}_8$ . Селен получают из отходов сернокислотного, целлюлозно-бумажного производства и анодных шламов электролитического рафинирования меди. Для извлечения селена шламы обрабатывают концентрированной серной кислотой, содержащей нитрат натрия. При этом селен переходит в раствор, образуя селенистую кислоту  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и, частично, селеновую кислоту  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Селеновая кислота при нагревании с хлороводородной кислотой восстанавливается до селенистой кислоты. Затем через полученный раствор селенистой кислоты пропускают сернистый газ  $\text{SO}_2$ . При этом выпадает красного цвета осадок элементарного селена:



**Теллур** — элемент серебристо-белого цвета, при нагреве становится пластичным. Кристаллическому теллуру свойствен металлический блеск, хотя по комплексу химических свойств его скорее можно отнести к неметаллам. Он является полупроводником. Ширина запрещенной зоны составляет 0,34 эВ. При обычных условиях и вплоть до температуры плавления чистый теллур имеет проводимость  $p$ -типа. С понижением температуры в интервале от  $-100^\circ\text{C}$  до  $-80^\circ\text{C}$  происходит переход: проводимость теллура становится  $n$ -типа.

Теллур извлекается попутно при переработке сульфидных руд из полупродуктов медного и свинцово-цинкового производства и некоторых золотых руд. Теллур переходит в щелочной раствор, из которого при нейтрализации он осаждается в виде диоксида  $\text{TeO}_2$ :

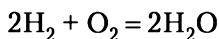


Из полученного диоксида  $\text{TeO}_2$  теллур извлекают при восстановлении углем.

**Полоний** — радиоактивный металл серебристо-белого цвета, является  $\alpha$ -излучателем. Существуют разные способы выделения полония, в частности электрохимический, когда металлический полоний выделяют на платиновом или золотом катоде, а затем отделяют возгонкой, поскольку он летуч.

### Химические свойства

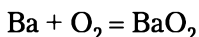
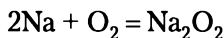
**Кислород** образует химические соединения почти со всеми элементами, кроме легких благородных газов (группа 18). Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, кислород взаимодействует с большинством элементов непосредственно. В образующихся соединениях кислород, как правило, проявляет степень окисления  $-2$ . С водородом при обычной температуре кислород реагирует крайне медленно. Однако выше  $550^\circ\text{C}$  эта реакция происходит со взрывом:



С неметаллами: серой, углеродом, азотом и фосфором кислород взаимодействует при обычных условиях очень медленно. Горение фосфора с образованием оксида фосфора(V) начинается при 60°C:  $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ .

Сера взаимодействует с кислородом при 250°C:  $S + O_2 = SO_2$ . Реакция молекул азота с кислородом благодаря особой прочности молекул  $N_2$  эндотермична и становится заметной при температуре выше 1200°C или в электрическом разряде:  $N_2 + O_2 = 2NO_2$ .

Из щелочных металлов только литий при окислении кислородом образует оксид  $Li_2O$ . Остальные представители этой группы при взаимодействии с кислородом образуют **пероксиды** и **надпероксиды**:



В пероксидах, содержащих два связанных между собой атома кислорода степень окисления кислорода равна  $-1$ . При сгорании остальных щелочных металлов в атмосфере с повышенным давлением кислорода образуются надпероксиды, в которых степень окисления атома кислорода дробная и составляет  $-1/2$ , например в синтезе надпероксида:  $K + O_2 = KO_2$ . Надпероксиды очень сильные окислители и бурно реагируют даже с водой, выделяя кислород

Кислород активно окисляет почти все металлы. В результате образуются оксиды соответствующих металлов:  $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ ;  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ .

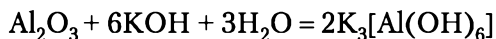
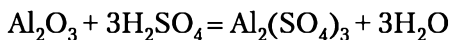
В процессе взаимодействия веществ с кислородом исключительно важна роль воды. Подсчитано, что в результате коррозии железа в присутствии влажного воздуха ежегодно теряется более 20% всего производимого металла, т.е. за 5 лет теряется мировой годовой выпуск металла.

Учитывая способность оксидов образовывать соли, их делят на солеобразующие и несолеобразующие. **Солеобразующие оксиды** подразделяют на основные, амфотерные и кислотные. **Основные оксиды** в реакциях с водой образуют основания разной силы.

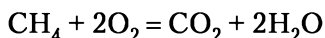
Основные оксиды реагируют с кислотными, например:  $MgO + SO_3 = MgSO_4$ .

Из **кислотных оксидов** образуются кислоты:  $Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$

**Амфотерные оксиды** не реагируют с водой, но образуют с кислотами соли и комплексные соединения, а со щелочами при наличии свободных *p*- или *d*-орбиталей у металла — комплексные соединения, проявляя как основные, так и кислотные свойства в растворах:



Особое значение имеет горение углеводородов (природного газа метана, бензина, керосина) как важнейший источник тепла в быту и в промышленности, например:





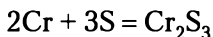
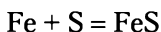
С самым активным неметаллом фтором кислород образует соединения в положительных степенях окисления. В этом случае атомы кислорода проявляют восстановительные свойства. Так, в соединении  $O_2F_2$  степень окисления кислорода +1, а в соединении  $OF_2$  — +2. Дифторид кислорода  $OF_2$  — газообразное соединение, являющееся сильнейшим окислителем и фторирующим реагентом.

По химическим свойствам аллотропная модификация кислорода — озон  $O_3$  во много раз активнее самого кислорода. Он легко обесцвечивает краски, разрушает органические вещества; фосфор и серу переводит в соответствующие оксиды. Серебро, обычно устойчивое на воздухе, легко соединяется с озоном, образуя соответствующий пероксид:  $2O_3 + 2Ag = Ag_2O_2 + 2O_2$ .

Озон способен окислять сульфиды металлов до сульфатов, например:  $3PbS + 4O_3 = 3PbSO_4$ .

В озонидах степень окисления кислорода равна  $-1/3$ . При взаимодействии озона с раствором иодида калия выделяется иод, тогда как с кислородом эта реакция не происходит:  $2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$ .

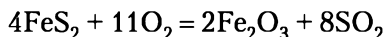
**Сера** в соединениях проявляет степени окисления  $-2$ ,  $+2$ ,  $+4$ ,  $+6$ . Она соединяется почти со всеми элементами, за исключением  $N_2$ ,  $I_2$ , Au, Pt и благородных газов. Металлы (активные восстановители) сера окисляет при нагревании, образуя **сульфиды**. При этом такие металлы, как железо и хром, сера окисляет до ближайшей возможной степени окисления:



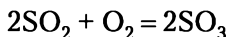
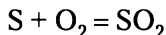
Единственный металл, с которым сера взаимодействует при комнатной температуре, — ртуть. Это свойство используется для удаления случайно разлитой ртути, легко испаряющейся, пары которой токсичны:



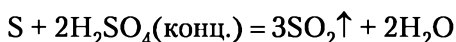
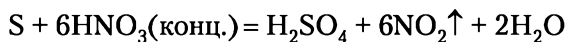
Диоксид серы  **$SO_2$**  синтезируют непосредственным сжиганием серы на воздухе или длительным отжигом сульфидов, в частности пирита  $FeS_2$ :



Сера окисляется до **оксида серы(VI)**  $SO_3$  по стадиям:

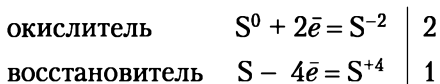


Сера реагирует с концентрированными кислотами-окислителями как восстановитель:





Подобно галогенам, сера при нагревании растворяется в щелочах, при этом происходит реакция диспропорционирования:



Перед окислением  $SO_2$  в  $SO_3$  сульфодиоксид очищают промывкой разбавленной серной кислотой, освобождают от капель воды на электрофильтрах, осушают и в смеси с кислородом подают в контактный аппарат с катализатором  $V_2O_5$  на асбесте при температуре  $550^\circ C$ . При растворении  $SO_3$  в водном растворе  $H_2SO_4$  образуется так называемая **дымящая серная кислота** или **олеум**, где концентрация  $SO_3$  превышает 100%, поскольку  $H_2SO_4$  растворяет  $SO_3$  в значительных количествах.

Серная и селеновая кислоты являются сильными двухосновными кислотами и близки по структуре и свойствам между собой. Селеновая кислота более сильный окислитель, чем  $H_2SO_4$ . Она растворяет без нагревания медь  $Cu$  и даже золото  $Au$ :



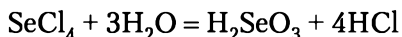
**Селен** на воздухе устойчив. При нагревании селен довольно энергично соединяется со многими элементами. Селен в соединениях имеет степени окисления  $-2, +2, +4, +6$  и является аналогом серы. Так же как и серу, его можно сжечь на воздухе.

Все соединения селена ядовиты. Во всех соединениях селен проявляет свойства неметалла; он обладает заметной склонностью к кислотообразованию, особенно в состоянии высокой валентности.

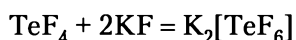
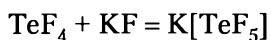
**Теллур** в соединениях проявляет степени окисления  $-2, +4, +6$ , реже  $+2$ . Теллур является химическим аналогом серы и селена с более резко выраженными металлическими свойствами. Устойчив на воздухе при комнатной температуре даже в мелкодисперсном состоянии.

**Теллуrowодород**  $H_2Te$  — бесцветный ядовитый газ, образуется при гидролизе теллуридов. Теллур переходит в шестивалентное состояние лишь под действием наиболее сильных окислителей.

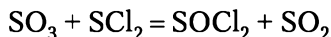
**Галогениды халькогенов.** Синтезированы и выделены галогенопроизводные соединения, содержащие атомы халькогенов в различных степенях окисления — от низших ( $S_nCl_2$  и  $S_nBr_2$  ( $n = 3 \div 8$ ),  $Te_3Cl_2$ ,  $S_2Hal_2$  и  $Se_2Hal_2$  ( $Hal = F, Cl, Br$ ), до высших ( $\text{ЭФ}_6$ )). Тетрагалогениды  $S, Se, Te$  и  $Po$ , будучи кислотными соединениями, сравнительно легко гидролизуются с образованием соответствующих кислот:



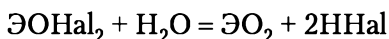
и взаимодействуют с галогенидами металлов с образованием комплексных солей:



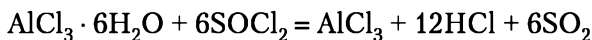
**Оксогоалогениды.** Практически важен тионилхлорид  $\text{SOCl}_2$ . Его получают в промышленном масштабе взаимодействием



Соединения  $\text{ЭONa}_2$  быстро разлагаются водой:



На этой реакции основано использование  $\text{SOCl}_2$  в качестве эффективного осушителя и как реагента для получения безводных хлоридов металлов:



### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как ведет себя сера в агрессивных средах (растворах кислот и щелочей)?
2. При обезвреживании случайно пролитой ртути ее рекомендуется засыпать тонким порошком серы («серным цветом»). В чем суть происходящего при этом химического приема?
3. Какими особыми свойствами обладает концентрированная серная кислота по сравнению с ее водными растворами?
4. Почему серу, селен и теллур объединяют под общим названием «халькогены»?
5. Сопоставьте свойства сернистой, селенистой и теллуристой кислот (устойчивость, кислотные свойства). Дайте объяснения имеющимся закономерностям.
6. Напишите формулы наиболее устойчивых высших гидроксидов серы, селена и теллура. Чем объясняются различия? В каких гидратных формах существуют селеновая и теллуровая кислоты? Какова их основность?

### Примеры решения задач

1. Объясните, почему кислород и сера, будучи в одной группе и являясь неметаллами, реагируют с образованием оксидов.

**Решение.** Электроотрицательность атома кислорода высокая — 3,5. У атома серы — 2,4. Поэтому элемент этой группы сера в гетероатомных кислородсодержащих соединениях имеет положительные степени окисления от +4 до +6. Химическое взаимодействие между атомами одной группы Периодической системы, близкими по электронному строению, такими, как кислород и сера, можно объяснить только значительной разницей в электроотрицательности атомов и относительно очень малыми размерами атомов кислорода, что позволяет получить в молекулах оксидов электронный октет именно атомам кислорода с образованием ковалентной связи с атомами серы.

2. Реагируя с каким химическим элементом, атом кислорода оказывается в положительных степенях окисления? Как синтезируют эти соединения?

**Решение.** С самым активным неметаллом фтором кислород образует соединения в положительных степенях окисления. В соединении  $\text{O}_2\text{F}_2$  степень окисления атома кислорода +1, а в соединении  $\text{OF}_2$  — +2. Эти соединения принадлежат не к оксидам, а к фторидам. Фториды кислорода можно синтезировать только косвенным путем, например действуя молекулярным фтором  $\text{F}_2$  на разбавленные водные растворы  $\text{KOH}$ :



Дифторид кислорода  $\text{OF}_2$  — газообразное соединение, являющееся сильнейшим окислителем и фторирующим реагентом. Нестабильное соединение диоксифторид  $\text{O}_2\text{F}_2$  образуется в тихом электрическом разряде из простых веществ:  $\text{O}_2 + \text{F}_2 = \text{O}_2\text{F}_2$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1. Каковы промышленные источники получения химических элементов группы 16 и какими способами получают их простые вещества? Напишите общее обозначение конфигурации валентных электронов в основном состоянии. Какие степени окисления оксидов и гидроксидов характерны для элементов группы 16? Как изменяются по группе неметаллические и металлические свойства элементов?

2. Каковы минеральные ресурсы получения простых веществ группы 16? У каких элементов выражено явление катенации? Как получают кислород в промышленности и в лабораторных условиях? Как получают элементарную серу? Опишите способ Фраша и другие технологии. Как ведет себя атомарная сера в агрессивных средах (растворах кислот и щелочей)?

3. Как подразделяют оксиды элементов группы 16 по свойствам? Какие соединения серы проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства? Приведите примеры реакций (уравнения) оксидов и оксокислот химических элементов группы 16.

4. Сопоставьте строение молекул  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}_2\text{O}$ . Как следует называть последнюю молекулу с учетом ее строения? Является ли она оксидом серы, отвечающим степени окисления +1? Как получают оксокислоты серы, селена и теллура? Каково строение серной кислоты при ее насыщении сульфотриоксидом? Какая из кислот сильнее: серная или селеновая? Напишите уравнение реакции между селеновой кислотой и золотом.

5. В чем состоят различия химических свойств кислорода и более тяжелых элементов группы 16? Почему *p*-элемент кислород реагирует с *p*-элементом серой?

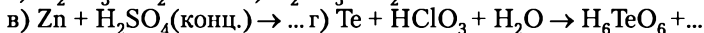
6. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений элементов группы 16 с отрицательными и положительными степенями окисления? Приведите уравнения реакций.

7. Напишите уравнение реакции получения селенистой кислоты, исходя из селена и концентрированной азотной кислоты.

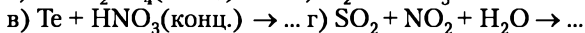
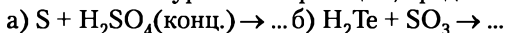
8. Какие свойства проявляют  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в реакциях с  $\text{Br}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ? Возможно ли их взаимодействие с менее сильными восстановителями, чем  $\text{H}_2\text{S}$ ?

9. Может ли концентрированная серная кислота служить дегидратирующим веществом? Сравните дегидратирующую способность концентрированной серной кислоты и пентаоксида фосфора. Как изменяется строение пентакристаллогидрата сульфата меди при хранении его в эксикаторе над емкостью с концентрированной серной кислотой?

10. Закончите уравнения реакций, предложенные ниже на схемах:



11. Закончите уравнения реакций, предложенные ниже на схемах:



12. При смешении концентрированных хлороводородной и серной кислот хлор не выделяется, в то время как при взаимодействии селеновой  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и хлороводородной кислот выделяется газообразный хлор. Объясните причину этого явления. Напишите уравнения реакций. Приведите примеры, подтверждающие, что селеновая кислота является более сильным окислителем, чем серная.

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какая из перечисленных ниже химических формул отвечает молекуле серы в интервале температур от 900°C до 1500°C?

- 1) S<sub>8</sub>; 2) S<sub>6</sub>; 3) S<sub>4</sub>; 4) S<sub>2</sub>; 5) S.

2. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется при взаимодействии сероводорода H<sub>2</sub>S с дихроматом калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в кислой среде (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)?

- 1) S; 2) SO<sub>2</sub>; 3) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 5) H<sub>2</sub>O.

3. Какие соединения образуются при взаимодействии сероводорода H<sub>2</sub>S с оксидом серы(IV) SO<sub>2</sub>: а) H<sub>2</sub>; б) S; в) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; г) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; д) H<sub>2</sub>O?

- 1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

4. На какие соединения разлагается при нагревании сульфит натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: а) Na<sub>2</sub>S; б) S; в) O<sub>2</sub>; г) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; д) SO<sub>2</sub>?

- 1) а, г; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

5. Какие соединения образуются при нагревании меди с концентрированной серной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а) CuSO<sub>4</sub>; б) SO<sub>2</sub>; в) H<sub>2</sub>O; г) H<sub>2</sub>S; д) S?

- 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б, в.

6. Каким способом осуществляют глубокую очистку теллура: а) дистилляцией под вакуумом; б) ректификацией в кварцевой аппаратуре; в) электролизом; г) зонной плавкой; д) экстракцией?

- 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б.

7. Какие соединения селена образуются в концентрированной азотной кислоте HNO<sub>3</sub>: а) H<sub>2</sub>Se; б) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; в) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>; г) H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>; д) NO?

- 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

8. Какие соединения образуются при растворении золота в концентрированной селеновой кислоте H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>: а) Au(OH)<sub>3</sub>; б) Au<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; в) H<sub>2</sub>Se; г) H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>; д) H<sub>2</sub>O?

- 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, г, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются при кипячении теллура в водном растворе гидроксида калия KOH: а) K<sub>2</sub>Te; б) TeO<sub>3</sub>; в) K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>; г) H<sub>2</sub>O; д) K<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>?

- 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии теллура с водным раствором хлорноватой кислоты HClO<sub>3</sub>: а) TeO<sub>3</sub>; б) H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>; в) H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>; г) Cl<sub>2</sub>; д) HCl?

- 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

## Глава 25

### ГРУППА 17, ГАЛОГЕНЫ: ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД, АСТАТ

Элементы группы 17 — типичные неметаллы и солеобразователи, отсюда проистекает их название — **галогены** (от греч. *hals* — соль, *gennao* — рождаю). Они являются *p*-элементами. На наружных электронных оболочках находятся семь электронов  $ns^2np^5$ . Ввиду сильной радиоактивности химия соединений астага изучена недостаточно.

По сравнению с атомами других галогенов у атомов фтора электроны  $2s^22p^5$  слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой удельной (на единицу объема) электронной плотности и соответственно к меньшему радиусу атомов, большим значениям энергии ионизации и электроотрицательности. Главное, что определяет химические особенности фтора — это ограничение степеней окисления фтора, поскольку в структуре атомов при наличии главного квантового числа  $n = 2$  отсутствуют *d*-орбитали. При переходе от фтора к иоду размер атомов и возможные координационные числа увеличиваются, а энергии ионизации и электроотрицательность (ЭО) плавно уменьшаются от 4,1 у фтора ( $Z = 9$ ) до двух у астага ( $Z = 85$ ).

Свойства фтора, как и других элементов второго периода, отличаются от свойств более тяжелых элементов соответствующих групп. При переходе по группе 17 от хлора к иоду сродство к электрону уменьшается из-за увеличения радиуса атома галогена, что определяет устойчивость их молекул. К особенностям фтора относится высокая электроотрицательность, что приводит к тому, что для фтора из всех возможных степеней окисления характерны только  $-1$  и  $0$ . Галогены проявляют положительные степени окисления в соединениях с более электроотрицательными элементами, например с кислородом. Для иода, брома и хлора известны гидроксиды и комплексные соединения, в которых атом галогена находится в положительной степени окисления  $+1$ ,  $+3$  и даже  $+5$ ,  $+7$ . В парообразном, жидком и твердом состояниях галогены построены из двухатомных молекул  $\text{Hal}_2$ . Кратность связи в молекулах галогенов равна единице. Их химические свойства связаны с особенностями разрыва этой связи. Она может разрываться гомолитически или гетеролитически. В первом случае электронная плотность распределяется поровну между частицами так как что образуются два атома с неспаренными электронами. Во втором случае электронная плотность смещается к одному из атомов так как что образуются положительная и отрицательная частицы. При взаимодействии с неметаллами и металлами ковалентная связь в молекулах  $\text{Hal}_2$  чаще всего разрывается по гомолитическому механизму. Этому способствуют нагревание, освещение или облучение и катализаторы.

### Нахождение в природе

Наиболее важными минералами **фтора** ( $Z = 9$ ) являются флюорит  $\text{CaF}_2$ , криолит  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и фторапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . Свободный фтор получают электролизом смеси  $\text{HF} + \text{KF}$ . Катод и анод отделены друг от друга диафрагмой для разделения водорода и фтора. Фактически электролизу подвергается  $\text{HF}$ , а фторид калия обеспечивает электропроводность расплава.

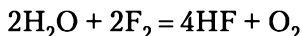
Содержание **хлора** ( $Z = 33$ ) в земной коре почти в 2 раза больше, чем фтора. Основные минералы: каменная соль, сильвин  $\text{KCl}$ , карналлит, каинит  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и др. Много хлора содержится в морской воде.

Собственные минералы **брома** ( $Z = 35$ ) и **иода** ( $Z = 53$ ) редки. Бром и иод содержатся в морской воде, в воде буровых скважин нефтяных месторождений, в соляных озерах. Бром получают окислением бромидов хлором с последующей отгонкой с водяным паром и воздухом. Иод получают из буровых вод окислением иодидов хлором или нитратом натрия. И бром (80%), и иод (90%) получают электролизом солей из подземных озер Восточной Сибири.

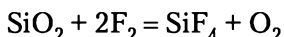
### Химические свойства

По химическим свойствам галогены — самые активные неметаллы. Все простые галогены и соединения, в которых галогены находятся в положительных степенях окисления, проявляют свойства окислителей, что особенно отчетливо выражено в кислой среде. Из-за низкой энергии диссоциации и высокой энергии гидратации иона  $\text{F}^-$  наиболее реакционно-способным из галогенов оказывается фтор. Он взаимодействует непосредственно со всеми элементами, кроме  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$  и  $\text{Ar}$ .

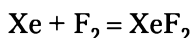
В атмосфере фтора «сгорают» вода:



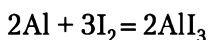
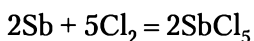
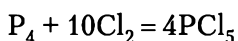
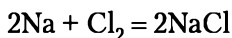
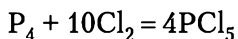
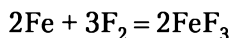
и стеклянная вата:



При облучении фтор способен реагировать даже с благородными газами:



Металлы и неметаллы при  $20^\circ\text{C}$  также «сгорают» в атмосфере галогенов, причем с  $\text{I}_2$  начало реакции замедлено:

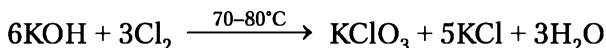


Взаимодействие галогенов с водой — сложный процесс, включающий растворение, образование гидратов и диспропорционирование. Фтор, в отличие от других галогенов, окисляет воду, как было приведено выше.

Растворимость (моль/л) хлора, брома и йода в воде незначительна, причем с повышением температуры для хлора она уменьшается, для брома — практически не меняется, а для йода — увеличивается.

К одному из типов взаимодействия галогенов с водой можно отнести гетеролитическое расщепление молекул галогенов, а также окислительно-восстановительное диспропорционирование:  $\text{Hal}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HHalO} + \text{HHal}$ .

При взаимодействии хлора с неохлаждаемым раствором щелочи или при нагревании происходит разогревание раствора и получаются **хлораты**, например бертолетова соль  $\text{KClO}_3$ :



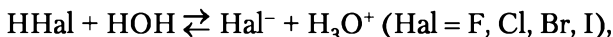
Таким образом, совокупность термодинамических и кинетических факторов обуславливает следующий состав продуктов взаимодействия в системе  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ : растворенный в воде хлор (он преобладает),  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_3$ .

При насыщении хлором холодной воды ( $0-20^\circ\text{C}$ ) часть молекул  $\text{Cl}_2$  диспропорционирует:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ . Кислотность раствора увеличивается.

С водородом галогены реагируют по-разному. Фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  устойчива без воздействия извне (имеется большой потенциальный барьер). Энергию активации обеспечивает нагревание или облучение ( $h\nu$ ), в том числе светом.

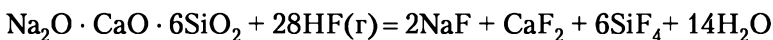
От фтора к йоду окислительная способность уменьшается, а восстановительная — увеличивается. Фтор вытесняет все галогены из их соединений с водородом или металлами. Примером восстановительных свойств йода может служить получение иодноватой кислоты  $\text{HIO}_3$ :  $3\text{I}_2(\text{тв.}) + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 6\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Иодистоводородную кислоту можно получить пропусканием  $\text{H}_2\text{S}$  через суспензию  $\text{I}_2$ :  $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}\downarrow$ . Молекулы  $\text{HHal}$  полярны. В стандартных условиях галогеноводороды — газы. Благодаря высокой полярности газообразные галогеноводороды хорошо растворимы в воде. В одном объеме воды при  $0^\circ\text{C}$  растворяется 507 объемов  $\text{HCl}$  или 612 объемов  $\text{HBr}$ . В водных растворах  $\text{HHal}$  устанавливается протолитическое равновесие:



т.е. эти растворы являются сильными кислотами. В ряду  $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  степень протолиза, т.е. сила кислот, увеличивается (соответствующие константы диссоциации равны  $10^7$ ;  $10^9$ ;  $1,6 \cdot 10^{11}$ ).

Фтороводородную кислоту относят к очень слабым кислотам. Особенностью фтороводорода и фтороводородной (плавиковой) кислоты является способность разъедать стекло, общая формула которого  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . В первом приближении эта реакция может быть описана следующими уравнениями:

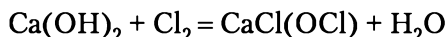




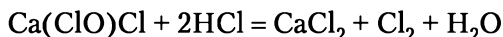
Поэтому при работе с HF и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  пользуются посудой, сделанной из тефлона  $[-\text{CH}_2=\text{CHF}-]_n$ .

Запись общей структуры оксокислот галогенов  $\text{HNaIO}_n$  используют для удобства сопоставления свойств оксокислот.

**Гипогалогенитные кислоты** являются слабыми. При переходе от хлора к иоду кислотные свойства в ряду  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$  ослабевают. Гипохлорит щелочного металла можно получить действием хлора на холодный раствор щелочи. В промышленности таким образом получают так называемую **хлорную** или **белильную известь** ( $\text{CaOCl}_2$ ):



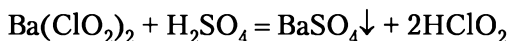
Белильная или хлорная известь разлагается в кислой среде с выделением хлора:



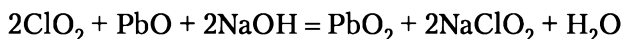
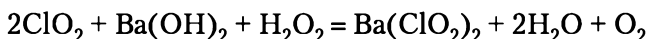
Из оксокислот  $\text{HNaIO}_2$  известна лишь **хлористая кислота**  $\text{HClO}_2$ . Хлористую кислоту получают в виде соли  $\text{Ca(ClO}_2)_2$ :



Водные растворы  $\text{HClO}_2$  получают обработкой хлорита бария  $\text{Ba(ClO}_2)_2$  серной кислотой с последующим отфильтровыванием осадка  $\text{BaSO}_4$ :

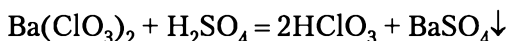


$\text{HClO}_2$  является кислотой средней силы ( $\text{p}K_a = 2,0$ ). Хлориты используют для отбеливания. Их получают мягким восстановлением  $\text{ClO}_2$  в щелочной среде:

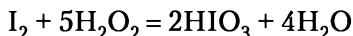
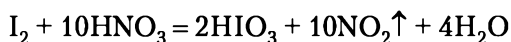


Оксокислоты  $\text{HNaIO}_3$  более устойчивы, чем  $\text{HNaIO}$ . **Хлорноватая**  $\text{HClO}_3$  и **бромноватая**  $\text{HBrO}_3$  **кислоты** получены из водных растворов с концентрацией ниже 30%. Твердая **иодноватая кислота**  $\text{HIO}_3$  также выделена как индивидуальное вещество.

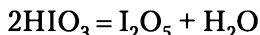
Водные растворы  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HBrO}_3$  получают действием разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на растворы соответствующих солей, например:



При концентрациях растворов свыше 30% кислоты  $\text{HBrO}_3$  и  $\text{HClO}_3$  разлагаются со взрывом. Твердую иодноватую кислоту можно получить окислением иода концентрированной  $\text{HNO}_3$ , хлорноватой кислотой или пероксидом водорода:



При нагревании до температуры выше 200°C происходит дегидратация кислоты:



**Водные растворы  $\text{HNaIO}_3$  являются сильными кислотами.** В ряду  $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$  наблюдается некоторое уменьшение силы кислот.

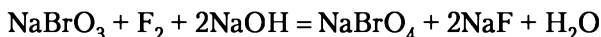
**Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$**  получена в индивидуальном состоянии нагреванием твердой соли  $\text{KClO}_4$  с концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующей ее отгонкой при пониженном давлении:



$\text{HClO}_4$  легко взрывается при контакте с органическими веществами.

Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  — одна из сильнейших кислот. Соли этой кислоты называют перхлоратами. Они в основном хорошо растворимы в воде.

**Бромная кислота  $\text{HBrO}_4$**  известна лишь в растворах (с концентрацией не более 6 моль/л), получаемых подкислением перброматов  $\text{NaBrO}_4$ , которые, в свою очередь, удалось синтезировать окислением броматов фтором в разбавленных щелочных растворах (броматы можно окислить до перброматов с помощью  $\text{XeF}_2$  или электролитически):



По силе бромная кислота приближается к хлорной кислоте.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему фтороводород не получают в промышленности прямым синтезом, аналогично хлороводороду? Как его практически получают?
2. Почему плавиковая кислота  $\text{HF}$  относится к кислотам средней силы, в то время как остальные галогеноводородные кислоты — одни из наиболее сильных?
3. Почему плавиковая кислота  $\text{HF}$  легко образует кислые соли, а для ее аналогов  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  существуют только средние соли?
4. Хлор активно реагирует с большинством металлов. Как объяснить, что этот газ, тем не менее, хранят в стальных баллонах?
5. Чем различается взаимодействие хлора с водой и с раствором пероксида водорода?
6. Что такое хлорная известь? Какова степень окисления хлора в этом соединении?
7. Чем различаются реакции взаимодействия хлора с холодным и горячим раствором  $\text{KOH}$ ?
8. Составьте уравнения реакций известных оксидов хлора с водой, приводящих к получению всех кислородосодержащих кислот хлора.

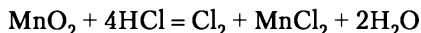
### Примеры решения задач

1. Как реагирует газообразный фтор со следующими металлами: медь, железо, олово, никель, золото, платина при 0°C и при нагревании?

**Решение.** Медь и никель реагируют со фтором только при нагревании, поскольку на их поверхности сразу образуется защитный слой фторида. Железо и олово в атмосфере фтора загораются при 20°C. Платина и золото образуют фториды общей формулы  $\text{ЭF}_2$ .

## 2. Как получают хлор в лаборатории и в промышленности?

**Решение.** В лабораторных условиях хлор получают взаимодействием хлороводородной кислоты с оксидом марганца(IV) или пиролюзитом  $\text{MnO}_2$ :



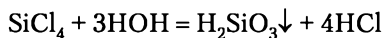
В промышленности хлор получают электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов. При электролизе водных растворов хлор выделяется на аноде. Таким способом в промышленности получают 90% хлора.

## 3. Какие кислотно-основные свойства проявляют хлориды металлов?

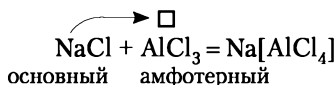
**Решение.** Ионные хлориды металлов проявляют основные свойства, а хлориды неметаллов – кислотные свойства и полностью гидролизуются (необратимо) с образованием кислот.

Хлориды	$\text{NaCl}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{AlCl}_3$	$\text{SiCl}_4$
Кислотно-основные свойства	основные		амфотерный	кислотный

Пример необратимого гидролиза:



Основные хлориды взаимодействуют с кислотными и амфотерными:



Основной хлорид является донором, а нуклеофилом – анион  $\text{Cl}^-$ . Кислотный или амфотерный оксид предоставляет свободную орбиталь как кислота Льюиса.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Какие соединения с водородом образуют галогены? Какой из галогеноводородов проявляет наиболее сильно восстановительные свойства? Как изменяются устойчивость и окислительные свойства в ряду кислот:  $\text{HOCl}$  –  $\text{HOBr}$  –  $\text{HOI}$ ? Какая из кислот в ряду:  $\text{HOCl}_3$  –  $\text{HOBr}_3$  –  $\text{HOI}_3$  проявляет в наибольшей степени окислительные свойства и почему? Приведите уравнения реакций.

2. Как получают хлор и бром в промышленности и в лабораторных условиях? Какими свойствами они обладает? Какие оксиды образует молекулярный хлор? Приведите уравнения соответствующих реакций.

3. Как получают и какими свойствами обладают кислородные соединения фтора  $\text{OF}_2$  и  $\text{O}_2\text{F}_2$ ? Приведите уравнения реакций. Как их используют в составе ракетного топлива?

4. Приведите формулы и назовите все оксиды и кислородсодержащие кислоты хлора. Как изменяются кислотные и окислительные свойства этих кислот с увеличением степени окисления хлора? Ответ мотивируйте.

5. Составьте полные уравнения реакций молекулярного хлора с водным раствором гидроксида натрия на холоде и при нагревании. Может ли бертолетова соль (соль хлорноватой кислоты) заменить калиевую селитру в составе пороха?

6. Порошок белильной извести состава  $\text{CaCl}(\text{ClO})$  образуется при пропускании хлора через оксид кальция. Белильная известь является хлорид-гипохлоритом кальция, содержащим ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}^-$ . Напишите уравнение реакции получения белильной извести. Из нее при подкислении выделяется хлор. Напишите уравнение реакции. Где применяют белильную известь?

7. Перхлорат калия  $\text{KClO}_4$  получают из хлората калия  $\text{KClO}_3$ , прокаливая его до температуры плавления по схеме:  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ . Наблюдается незначительное разложение с выделением кислорода. Напишите соответствующие уравнения реакций. Какими кислотными и окислительными свойствами обладают оксокислоты хлора? Где применяют хлорат калия?

8. Сколько литров хлора (нормальные условия) необходимо для окисления 166 г иодида калия в щелочной среде, если восстановитель приобрел степень окисления +5? Напишите уравнение реакции.

9. Углерод восстанавливает хлорную кислоту  $\text{HClO}_4$  с образованием диоксида углерода и свободного хлора. Составьте полное уравнение процесса. Сколько молей этих газов образуется в сумме?

10. Сколько литров диоксида азота (нормальные условия) образуется при растворении 126,9 г иода в концентрированной азотной кислоте? В образующейся кислоте восстановитель имеет степень окисления +5. Напишите уравнение реакции.

11. Напишите уравнение реакции получения хлора окислением хлороводородной кислоты бертоллетовой солью  $\text{KClO}_3$ . Составьте полное уравнение процесса.

12. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства галогенов при увеличении порядкового номера химического элемента? Объясните причину этого явления. Приведите примеры уравнений соответствующих реакций.

13. Закончите уравнения реакций, предложенные ниже на схемах:

а)  $\text{Cl}_2 + \text{KOH}$  (холод)  $\rightarrow \dots$  б)  $\text{Cl}_2 + \text{KOH}$  (нагревание)  $\rightarrow \dots$

14. Закончите уравнения реакций, предложенные ниже на схемах:

а)  $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$  б)  $\text{ClO}_2 + \text{PbO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{PbO}_2 + \dots$

Дополнительно задачи см. в работе [1].

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие соединения образуются при насыщении хлором холодной воды: а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{HClO}$ ; в)  $\text{HClO}_2$ ; г)  $\text{HClO}_4$ ; д)  $\text{O}_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

2. Какие соединения образуются при взаимодействии хлора с горячим раствором гидроксида калия  $\text{KOH}$ : а)  $\text{KCl}$ ; б)  $\text{KClO}$ ; в)  $\text{KClO}_3$ ; г)  $\text{KClO}_4$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

3. Какие соединения образуются при взаимодействии иода с концентрированной азотной кислотой  $\text{HNO}_3$ : а)  $\text{HI}$ ; б)  $\text{HIO}_3$ ; в)  $\text{NO}_2$ ; г)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в, д.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии бромоводородной кислоты  $\text{HBr}$  с концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : а)  $\text{Br}_2$ ; б)  $\text{H}_2\text{S}$ ; в)  $\text{SO}_2$ ; г)  $\text{S}$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ ?

1) а, г; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

5. Какие соединения образуются при нагревании оксида брома(IV)  $\text{BrO}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ ): а)  $\text{KBr}$ ; б)  $\text{KBrO}_3$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{Br}_2$ ; д)  $\text{KBrO}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б, в.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии фторноватистой кислоты  $\text{HFO}$  с водой: а)  $\text{HF}$ ; б)  $\text{F}_2$ ; в)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; г)  $\text{O}_2$ ; д)  $\text{H}_2$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) а, в, г; 4) а, д; 5) а, б.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии гипохлорита натрия  $\text{NaClO}$  с водным раствором иодида натрия  $\text{NaI}$ : а)  $\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{NaCl}$ ; в)  $\text{NaOH}$ ; г)  $\text{I}_2$ ; д)  $\text{HCl}$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

8. Какие соединения образуются при термическом разложении хлората калия  $\text{KClO}_3$  без катализатора: а)  $\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{O}_2$ ; в)  $\text{KCl}$ ; г)  $\text{KClO}$ ; д)  $\text{KClO}_4$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, г, д; 4) в, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются при термическом разложении хлората калия  $\text{KClO}_3$  в присутствии катализатора оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ : а)  $\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{O}_2$ ; в)  $\text{KCl}$ ; г)  $\text{KClO}$ ; д)  $\text{KClO}_4$ ?

10. Какие соединения образуются при взаимодействии межгалогенного соединения  $\text{ClF}_3$  с водой: а)  $\text{HClO}_2$ ; б)  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{HClO}_3$ ; г)  $\text{HF}$ ; д)  $\text{HClO}$ ?

а) 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) б, в.

## Глава 26

### ГРУППА 18: БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Газы группы 18 исторически называли инертными газами из-за их малой склонности к образованию химических соединений. Но после открытия химических соединений криптона и ксенона за ними утвердилось название «благородные газы». Так как они одноатомны, то их атомная масса равна молекулярной.

Элементы группы 18 на внешнем электронном уровне содержат электронный октет ( $s^2p^6$ -электронов). Радиусы атомов возрастают с увеличением порядкового номера элементов  $Z$  в группе. Газы группы 18 в природе сосредоточены, в основном, в атмосфере (от  $3 \cdot 10^{-4}$  до 1%), где находятся в одноатомном состоянии. В  $1 \text{ м}^3$  воздуха содержится 9,3 л аргона и всего лишь 0,09 мл ксенона. Содержание благородных газов в атмосфере увеличивается. Их выделяют, но очень медленно, горные породы. Благородные газы не обладают ни цветом, ни запахом. Одноатомность благородных газов отличает их от многих других газообразных веществ — галогенов, кислорода, азота, водорода и т.д. Газ гелий He был открыт благодаря спектральному анализу. Каждый химический элемент при достаточном нагревании испускает лучи, характерные для него. Определение характерных длин волн осуществляется с помощью прибора — спектроскопа. Для измерения длин световых волн в системе измерений СИ приняты размерности: микрометр равен 1 нм (нанометр,  $10^{-9} \text{ м}$ ) или 100 пм (пикометр,  $10^{-7} \text{ м}$ ). Каждый луч может быть охарактеризован длиной волны ( $\lambda$ ) или частотой колебаний ( $\nu$ ), связанных соотношением  $\lambda\nu = c$ , где  $c$  — скорость света ( $3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ ). Бесцветное пламя газовой горелки окрасится в определенный цвет. В электрическом разряде эти газы светятся. Этот прибор дал возможность установить по спектру химический состав Солнца. По спектральным данным был открыт газ гелий He (от греч. *geleos* — Солнце), причем раньше, чем на Земле; затем аргон Ar (от греч. *argos* — недейтельный). Из воздуха были выделены: неон Ne (от греч. *neon* — новый, выделен в 1868 г. после открытия гелия  ${}^4\text{He}$ ), криптон Kr (от греч. *kryptos* — скрытый) и ксенон Xe (от греч. *xenon* — чуждый).

Элементы группы 18 подразделяют на легкие (гелий, неон, аргон) и тяжелые (криптон, ксенон, радон), различающиеся важнейшими характеристиками, в том числе значениями физических и критических величин. Точки кипения, например, у криптона и гелия различаются на 116,1 град. Благородные газы имеют очень низкие температуры кипения и плавления.

Насколько трудно было их открыть, очевидно из состава  $1 \text{ м}^3$  воздуха. В нем содержатся: 9,3 мл аргона, 18 мл неона, 5 мл гелия, 1 мл криптона и 0,09 мл ксенона. Твердое состояние для гелия возникает под давле-

нием 2,5 МПа при температуре  $-271^{\circ}\text{C}$ , у неона — при  $-249^{\circ}\text{C}$ , у аргона — при  $-189^{\circ}\text{C}$  и т.д. Температуры плавления и кипения гелия близки к предельному, наименьшему значению температур — к абсолютному нулю. Она определена точно как  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . Абсолютная температурная шкала очень удобна, так как не содержит отрицательных значений температуры. Ее градус Кельвина (К) соответствует градусу по 100-градусной шкале Цельсия. Переходы от шкалы Кельвина (абсолютной температуры  $T$ ) к шкале Цельсия ( $t$ ) осуществляются просто:  $T = t + 273,15$  и  $t = T - 273,15$ . При охлаждении до  $-271^{\circ}\text{C}$  под более низким давлением жидкий гелий изменяет модификацию, он обладает сверхтекучестью.

Более сложные спектры тяжелых газов криптона и ксенона имеют линии, расположенные в диапазоне 450—580 нм (в видимой области), чем объясняется цветность их свечения. Криптон хорошо растворим в жидкостях организмов и оказывает наркотическое воздействие на человека.

С увеличением атомной массы благородных газов резко возрастает сила взаимодействия и притяжения атомов. Чем тяжелее атомы благородных газов, тем более их способность соединяться с другими элементами. В XX в. в ряде лабораторий наблюдали в электрическом разряде образование нестабильных ионизированных молекул благородных газов, которые распадались вне разряда.

Известны кристаллические клатратные соединения с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , с галогеноводородами, с фенолом, толуолом и другими органическими веществами. Клатратные соединения, или соединения включения, занимают промежуточное положение между химическими соединениями и твердыми растворами. Они устойчивы при комнатной температуре под давлением 2—4 атм. В клатратных соединениях валентные электроны атомов не взаимодействуют. Обнаружены некоторые гидраты благородных газов постоянного состава:  $\text{Ar} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ; 105 атм);  $\text{Kr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ; 14,5 атм).

Только в 1962 г. было получено первое соединение — гексафтороплатинат ксенона и позже синтезированы фториды криптона, ксенона, радона и их производные.

Впервые канадский химик Н. Бартлетт синтезировал химическое соединение ксенона — гексафтороплатинат ксенона  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_n$ , где  $1 < n < 2$ , обратив особое внимание на сходство первых потенциалов ионизации атомов кислорода (12,06 эВ) и ксенона (12,13 эВ). Действием газообразного гексафторида платины на кислород при комнатной температуре было получено соединение  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ . В тех же условиях в реакции газообразного ксенона с тем же газообразным гексафторидом платины Н. Бартлеттом было синтезировано комплексное соединение  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$  — твердое вещество желто-оранжевого цвета. Эксперимент доказал, что электрон можно «оторвать» не только от кислорода, но и от атома благородного газа, например ксенона.

Немного позже были синтезированы аналогичные соединения ксенона с гексафторидами рутения, родия и плутония. Были открыты четыре соединения ксенона:  $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$ ,  $\text{XeRuF}_6$ ,  $\text{XeRhF}_6$ ,  $\text{XePuF}_6$ .



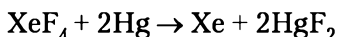
Зафиксировано образование одно- и двухатомного катионов благородных газов. Ионизированные катионы  $\text{HeH}^+$  и  $\text{He}_2^+$ , а также другие в обычных условиях неустойчивы. Принимая по одному электрону, они распадались до благородного газа. В структуре  $\text{HeH}^+$  порядок связей равен единице. Катион  $\text{HeH}^+$  был получен как короткоживущее соединение в газовой фазе в масс-спектрометре при электронном ударе и разряде до  $10^{-4}$  мм рт. ст. Подтверждено образование катиона  $\text{He}_2^+$ , который позже был обнаружен в космосе. В нем удаление одного электрона с разрыхляющей орбитали приводит к порядку связи 0,5.

Вслед за успешной работой Н. Бартлетта были синтезированы многочисленные производные криптона и ксенона. Представление об абсолютной инертности газов группы 18 было опровергнуто.

Синтез фторидов ксенона ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ), строение которых изучено (линейная и квадратная формы, искаженный тетраэдр), проводят в строго контролируемых условиях. В зависимости от стехиометрических соотношений выделены эти индивидуальные соединения, обладающие сильнейшим окислительным действием.

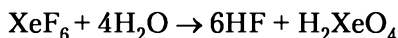
Дифторид ксенона, имеющий специфический запах, получается прямым синтезом, если смесь ксенона и фтора облучить ультрафиолетом. Излучение вызывает диссоциацию молекул фтора на атомы, а атомарный фтор необычайно активен. Растворенный в воде дифторид  $\text{XeF}_2$  — сильнейший окислитель. В воде он постепенно разлагается на ксенон, кислород и фтороводород, что протекает с большой скоростью в щелочной среде.

Тетрафторид ксенона  $\text{XeF}_4$  фторирует ртуть:



Гидролиз  $\text{XeF}_4$  в кислой среде приводит в итоге к неустойчивому оксиду ксенона  $\text{XeO}_3$ , обладающему сильнейшим взрывчатым (взрывчатым) действием. Достаточно нескольких миллиграммов вещества, чтобы произошел мощный взрыв дробящего действия. Продукты реакции газообразны.

В результате гидролиза  $\text{XeF}_6$  при  $0^\circ\text{C}$  образуется неустойчивая кислота с шестивалентным атомом ксенона  $\text{H}_2\text{XeO}_4$ :



Если к продуктам гидролиза добавить гидроксид бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , то в осадок выпадет аморфная форма бариевой соли  $\text{BaXeO}_4$ , которая при нагревании до  $125^\circ\text{C}$  разложится на оксид бария, ксенон и кислород.

Получены высший оксид — тетраоксид ксенона  $\text{XeO}_4$ , очень сильная кислота восьмивалентного ксенона  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  и ряд ее солей, а также другие кислородсодержащие соединения. В этих соединениях ксенон, находясь в высшей степени окисления +8, является сильнейшим окислителем.

В реакции  $\text{XeO}_3$  с озоном  $\text{O}_3$  в одномольном растворе гидроксида натрия получена натриевая соль кислоты — перксенонат натрия  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ , где атом ксенона также в высшей степени окисления. Соль выделена в виде гексагидрата  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . К перксенонатам приводит также гидролиз гексафторида ксенона  $\text{XeF}_6$  в щелочной среде. Если натриевую соль

$\text{Na}_4\text{XeO}_6$  обрабатывают растворами нитратов, например, свинца или серебра, то получают соответствующие перксенонаты металлов желтого или черного цвета.

Синтезировано большое число катионных и анионных комплексных соединений элементов группы 18, изучение которых имеет большое практическое значение, поскольку, например, комплексы ксенона образуются в реакциях радиоактивных изотопов благородных газов, присутствующих в отходящих газах работающих ядерных реакторов.

Водные растворы дифторида ксенона позволили впервые получить соединения семивалентного брома — перброматы состава  $\text{MeBrO}_4$ , где Me — одновалентный металл. Ниже приведен пример, характеризующий окислительные свойства дифторида ксенона.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем и почему отличается разложение  $\text{XeF}_8$  от разложения остальных фторидов ксенона? Как характеризуют окислительную способность  $\text{Xe}^{8+}$ ?
2. Какой продукт может образоваться при взаимодействии оксида ксенона(VI) с водой?
3. Предскажите сравнительную силу кислот  $\text{H}_2\text{XeO}_4$  и  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  в водном растворе.
4. На примере фторокомплексов ксенона покажите, как изменяются их кислотные свойства в зависимости от степени окисления ксенона.
5. В чем заключается химическая причина протекания реакции обмена до конца между  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6$  и концентрированной серной кислотой?

### Примеры решения задач

1. Как получают дифторид ксенона? Какими свойствами он обладает?

*Решение.* Дифторид ксенона, имеющий специфический запах, получается прямым синтезом, если смесь ксенона и фтора облучить ультрафиолетом. Растворенный в воде дифторид  $\text{XeF}_2$  — сильнейший окислитель. В воде он постепенно разлагается на ксенон, кислород и фтороводород, что протекает с большой скоростью в щелочной среде.

2. Как применяют тетрафторид ксенона в реакции фторирования?

*Решение.* Излучение вызывает диссоциацию молекул фтора на атомы, а атомарный фтор необычайно активен.

Тетрафторид ксенона  $\text{XeF}_4$  фторирует ртуть:  $\text{XeF}_4 + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HgF}_2$ . Платина аналогично фторируется этим же веществом, но только растворенным во фтороводороде.

### Задачи для самостоятельного решения

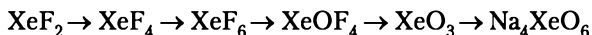
1. Схематически изобразите графически электронные структуры благородных газов: гелия, неона, аргона, криптона и ксенона, указав фактическое количество электронов в последовательных электронных подуровнях.
2. Приведите по меньшей мере два уравнения реакций, демонстрирующих окислительные и фторирующие свойства фторида ксенона(II).
3. Каковы промышленные источники получения химических элементов группы 18 и какими способами получают их простые вещества? Представьте краткую характеристику благородных газов, указав строение их атомов. Объясните, почему

им свойственно атомарное строение. Какие катионные формы благородных газов получены? Какие классы неорганических соединений образует ксенон? Перечислите основные группы соединений благородных газов.

4. Что является общим в конфигурациях основного электронного состояния атомов благородных газов? Как их получают в процессе ректификации жидкого воздуха? Как они размещены в природных условиях, включая радон?

5. Составьте уравнение реакции, которую надо провести:  $\text{XeOF}_4 \rightarrow \text{XeO}_3$ . В каких условиях следует ее проводить?

6. Составьте уравнения реакций, которые последовательно надо провести:



В каких условиях следует проводить эти реакции?

7. Напишите уравнение реакции окисления ксенона:  $\text{Xe} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$

8. Какие получены клатратные соединения химических элементов группы 18?

9. Какие известны и как получены комплексные соединения благородных газов?

10. Тетрафторид ксенона  $\text{XeF}_4$  фторирует ртуть:  $\text{XeF}_4 + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HgF}_2$ . Платина аналогично фторируется этим же веществом. Напишите уравнение реакции.

11. Плотность гелия в 2 раза больше плотности водорода. Рассчитайте, какой груз может поднять аэростат, вмещающий  $2000 \text{ м}^3$  газа, если он наполнен водородом или гелием. Сравните подъемные силы водорода и гелия.

12. Газообразный ксенон вступает в реакцию с гексафторидом платины  $\text{PtF}_6$  с образованием гексафторплатината ксенона  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ . При нагревании в вакууме гексафторплатинат ксенона возгоняется без разложения, а в воде гидролизуется с выделением ксенона. Напишите уравнения соответствующих реакций.

13. Тетрафторид ксенона фторирует ртуть и платину. Напишите уравнения соответствующих реакций.

14. Гексафторид ксенона получают в жестких условиях:  $700^\circ\text{C}$  и 20 МПа при соотношении ксенон/фтор от 1 : 4 до 1 : 20. Он чрезвычайно активен, легко реагирует с фторидами щелочных металлов, кроме  $\text{LiF}$ :  $\text{XeF}_6 + \text{RbF} = \text{RbXeF}_7$ . Соль рубидия при  $50^\circ\text{C}$  разлагается до  $\text{XeF}_6$  и  $\text{RbXeF}_8$ . Напишите уравнения реакций.

## Тесты

Выберите один правильный ответ из предложенных.

1. Какие благородные газы используются для получения сверхнизких температур:  
а) гелий; б) неон; в) ксенон; г) криптон; д) радон?

1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

2. Какое из перечисленных ниже соединений благородных газов было впервые получено в 1962 г. Н. Бартлеттом?

1)  $\text{XeF}_4$ ; 2)  $\text{XeF}_6$ ; 3)  $\text{XeOF}_2$ ; 4)  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ ; 5)  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$ .

3. Какие соединения образуются при взаимодействии фторида криптона  $\text{KrF}_2$  с хлороводородом: а)  $\text{Kr}$ ; б)  $\text{F}_2$ ; в)  $\text{Cl}_2$ ; г)  $\text{HF}$ ; д)  $\text{KrCl}_2$ ?

1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в, д.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии фторида криптона  $\text{KrF}_2$  с водой: а)  $\text{Kr}$ ; б)  $\text{F}_2$ ; в)  $\text{KrOF}_2$ ; г)  $\text{HF}$ ; д)  $\text{O}_2$ ?

1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

5. Предположите, какие соединения образуются при диспропорционировании триоксида ксенона  $\text{XeO}_3$ : а)  $\text{XeO}_4$ ; б)  $\text{XeO}_2$ ; в)  $\text{XeO}$ ; г)  $\text{O}_2$ ; д)  $\text{Xe}$ .

1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б, в.

6. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется при гидролизе гексафтороплатината ксенона  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ ?

1)  $\text{Xe}$ ; 2)  $\text{O}_2$ ; 3)  $\text{PtF}_6$ ; 4)  $\text{PtO}_2$ ; 5)  $\text{HF}$ .

7. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется при гидролизе дифторида ксенона  $\text{XeF}_2$  в щелочной среде ( $\text{KOH}$ )?

1)  $\text{Xe}$ ; 2)  $\text{O}_2$ ; 3)  $\text{KF}$ ; 4)  $\text{F}_2$ ; 5)  $\text{H}_2\text{O}$ .

8. Какие соединения образуются при взаимодействии одного из компонентов стекла, а именно  $\text{SiO}_2$ , с гексафторидом ксенона  $\text{XeF}_6$ : а)  $\text{Si}$ ; б)  $\text{O}_2$ ; в)  $\text{SiF}_4$ ; г)  $\text{XeF}_4$ ; д)  $\text{XeOF}_4$ ?

1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, г, д; 4) в, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются при действии озона на раствор оксида ксенона(VI)  $\text{XeO}_3$  в щелочной среде ( $\text{NaOH}$ ): а)  $\text{Xe}$ ; б)  $\text{O}_2$ ; в)  $\text{XeO}_4$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ ?

1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) б, г, д; 4) а, д; 5) б, в.

10. Предположите, какие соединения образуются при взаимодействии перкссената бария  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6$  с безводной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : а)  $\text{BaSO}_4$ ; б)  $\text{Xe}$ ; в)  $\text{XeO}_3$ ; г)  $\text{XeO}_4$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}$ .

1) а, д; 2) а, г, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) а, б, в.



# Раздел III

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

---

---

Освоение материала данного раздела позволит студенту

**знать**

- основные классы органических соединений;
- химические свойства органических соединений;
- способы их получения;

**уметь**

- решать задачи, применяя знания механизмов и условий реакций с получением целевых продуктов;

**владеть**

- методиками получения веществ;
  - основными методами органического синтеза.
-





## Глава 27

# ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Органическая химия — это химия соединений углерода. Органические соединения состоят из элементов: С, Н, О, N, Р, галогенов и т.д. Теория химического строения органических соединений была создана А. М. Бутлеровым, А. С. Купером, Я. Г. Вант-Гоффом, В. В. Марковниковым, Э. Фишером и другими учеными. Она определила связь между химическими свойствами соединений и их строением, т.е. последовательным порядком соединения атомов, а также особую роль атомов углерода, способных образовывать линейные, разветвленные и циклические структуры. Система научной номенклатуры Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) занимает более 200 томов. Основу классификации составляют главные классы органических соединений.

### Основные классы соединений

**Алифатические соединения** с незамкнутой цепью атомов углерода, которые могут быть по структуре неразветвленными или разветвленными. Они содержат простые ковалентные связи с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей атомов углерода, двойные с  $sp^2$ -гибридизацией и тройные связи с  $sp$ -гибридизацией молекулярных орбиталей при большом разнообразии функциональных производных (насыщенные и ненасыщенные углеводороды, галогенопроизводные, спирты, альдегиды и кетоны, кислоты, азот- и серосодержащие производные и т.д.).

**Алициклические соединения с замкнутыми кольцами (циклами)** атомов углерода с простыми связями ( $sp^3$ -гибридизация) или с двойными связями ( $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизация электронных орбиталей атомов углерода); также имеют функциональные группы.

**Ароматические соединения или арены**, содержащие, по меньшей мере, одно бензольное кольцо ( $sp^2$ -гибридизация электронных орбиталей атомов углерода) с делокализованными  $p$ -электронами, образующими единое  $p$ -электронное облако. Сюда же относят соединения с конденсированными ядрами.

**Гетероциклические соединения** имеют замкнутое кольцо из атомов углерода и одного или нескольких атомов других элементов с простыми и кратными связями и функциональными группами.

Классы соединений и функциональные производные отражает систематическая номенклатура в названиях конкретных соединений.

Одним из способов представления молекулы предельных углеводородов — алканов служит сокращенная структурная формула. Названия алканов (предельных углеводородов):

метан  $\text{CH}_4$

этан  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_6$

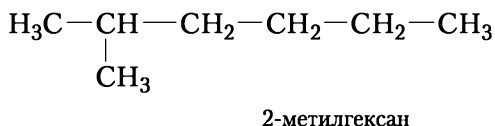
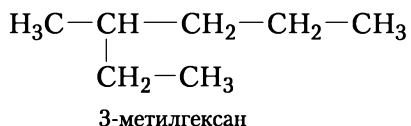
пропан  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  или  $\text{C}_3\text{H}_8$

бутан  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  или  $\text{C}_4\text{H}_{10}$

и изобутан:  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$

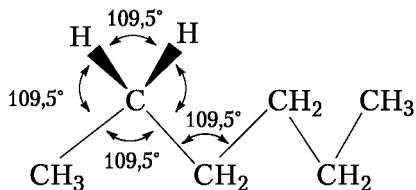
Бутан и изобутан имеют одинаковый состав, но разное строение молекул, это явление называют **изомерией**, а вещества — **изомерами**. Изомеры различаются расположением атомов. Далее названия строятся в соответствии с числом атомов углерода: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и т.д.

Сокращенная структурная формула этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  представлена брутто-формулой  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Группа  $\text{CH}_2$  последовательно отличает соединения и называется **гомологической разностью**. Для алканов характерна структурная изомерия, начинающаяся с бутана  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Нумеруют атомы со стороны, ближе к которой находится старший (большой) заместитель атомов водорода. Положение заместителя указывают арабскими цифрами. Число одинаковых заместителей отражают префиксами: два — ди; три — три; четыре — тетра; пять — пента и т.д. Необходимо знать названия радикалов (алкилов), которые производят от названий соответствующих углеводородов, заменяя окончания «-ан» на «-ил». Пример изомерии:



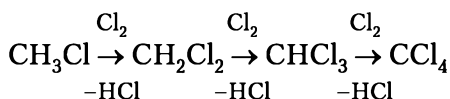
При наличии нескольких боковых цепей перечисляют радикалы в порядке возрастания их сложности. Рост числа атомов углерода в радикалах и переход от линейного строения к изостроению отражают сложностью структуры радикалов (старшинство). Различают первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода в зависимости от того, со сколькими соседними атомами углерода имеется химическая связь.

**Алканы (парафины)** — предельные или насыщенные углеводороды. Источником получения метана  $\text{CH}_4$  служит природный газ. Алканы вместе с алкенами (олефинами или непредельными углеводородами, от греч. *olipho* — мажу) получают при крекинге нефти, из попутных газов. Алканы имеют дополнительное название — парафины (от лат. *parum affinitas* — лишённые сродства) или насыщенные углеводороды. В них атомы углерода связаны между собой ковалентными связями. Алканы имеют в названиях характерное окончание «-ан». Валентные углы составляют  $109,5^\circ$ , электронные орбитали атомов углерода находятся в  $sp^3$ -гибризованном состоянии, длина связи C—C равна 0,154 нм.



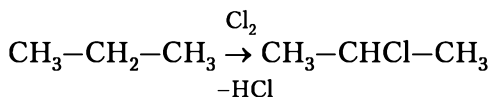
Алканы получают при крекинге нефти, который осуществляется при температуре 375–450°C (термический крекинг). В присутствии катализатора он протекает в температурном интервале 300–425°C, и скорость реакции удваивается при подъеме температуры на 12 град. Относительно большая длительность повышения температуры благоприятствует образованию олефинов, ароматических углеводородов и кокса. Энергия связи C—C составляет 350 кДж/моль, а связи C—H — 413,7 кДж/моль. Поэтому легче протекает диссоциация связи C—C. Однако диссоциация связей C—H и C—C протекает параллельно, так как связи C—H доступны для атаки радикалов и их количество значительно больше. Процесс крекинга этана начинается с зарождения цепи при 450°C (радикально-цепной процесс).

Реакция хлорирования метана позволяет получать из метилхлорида дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , хлороформ  $\text{CHCl}_3$  и тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$ . Это протекает при радикальной атаке  $\text{CH}_3\text{—Cl}$ . Во многих примерах здесь и далее приведены схемы, где вместо знака равенства использована стрелка, обозначающая предпочтительный процесс:



Бромирование этана почти аналогично хлорированию. Иодирование метана протекает очень медленно, поэтому реакцию считают практически не осуществимой.

При хлорировании пропана  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ , имеющего два первичных и один вторичный атомы углерода, при низкой температуре образуется больше *изо*-пропилхлорида — 55%, а *н*-пропилхлорида линейной структуры получается всего 45%. Несмотря на меньшее содержание вторичных атомов углерода, атомы водорода у них замещаются предпочтительно (вторичные радикалы стабильнее первичных).

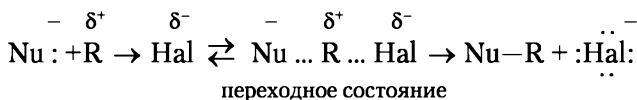


Однако при высокой температуре (> 405°C) соотношение *н*-пропилхлорида и *изо*-пропилхлорида в реакциях равно 3:1, т.е. в этих условиях атом хлора реагирует не избирательно и связывается с любым атомом водорода, который он может атаковать.

Процессы называют по атакующей частице. Разработчики механизмов реакций и номенклатуры английские химики Р. С. Кан, К. Ингольд

и В. Прелог ввели обозначения: символ *S* от англ. *substitution* — замещение; с индексами *R* — радикальное; *E* — электрофильное (атакует частица электронодефицитная или с зарядом «плюс»); *N* — нуклеофильное (атакует частица с избыточной электронной плотностью на каком-либо атоме или с зарядом «минус»); символ *A* от англ. *adduction* — присоединение; символ *E* от англ. *elimination* — отщепление.

Изомерия галогенопроизводных углеводородов зависит от положения галогена (F, Cl, Br, I), от изомерии цепи атомов углерода и положения двойной или тройной связи. Получают галогенопроизводные из алканов, алкенов, алкинов и из спиртов. Поляризация (индуктивный эффект) связи  $C \rightarrow Hal$  определяет их реакционную способность, склонность к реакциям нуклеофильного замещения ( $S_N$ ). Замещение в первичных функциональных производных протекает по бимолекулярному механизму  $S_N2$ , во вторичных — по бимолекулярному и мономолекулярному  $S_N1$  механизмам, в третичных — по мономолекулярному механизму с образованием **карбкатиона**. Схема нуклеофильного замещения  $S_N2$  включает образование **переходного состояния**:



Частица, являющаяся нуклеофилом, имеет пару электронов, взаимодействующих с электрофильным центром другой молекулы. Чем сильнее атом удерживает пару электронов, тем меньше вероятность того, что он будет действовать как нуклеофил. Чем больше размер аниона, тем больше его нуклеофильность в протонном растворителе (вода, спирт и др.); этому соответствует нуклеофильность галогенов:  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$  (ряд нуклеофильности галогенов). Поляризуемость, т.е. способность к деформации внешнего электронного облака атома, определяет нуклеофильность. Чем более поляризован атом, тем более деформировано его внешнее электронное облако и тем быстрее он реагирует с электроположительным центром. Легче поляризуются те атомы, размеры которых больше, поскольку внешние электроны расположены дальше от ядра атома. Нуклеофильное замещение в общем случае протекает через переходные состояния, число которых может быть более одного (рис. 27.1).

Бимолекулярное нуклеофильное замещение  $S_N2$  чаще всего происходит в одну стадию (рис. 27.2) с образованием переходного состояния, в котором одновременно участвуют молекулы исходного соединения и нуклеофила.

Электроноакцепторные заместители способствуют рассредоточению частичного отрицательного заряда на атоме углерода в переходном состоянии, уменьшают энергию активированного комплекса и ускоряют течение реакции. Наличие объемных заместителей в исходной молекуле затрудняет подход нуклеофила и замедляет скорость реакции.

Реакции  $S_N1$  характерны для третичных производных (двухстадийный асинхронный процесс), реакции  $S_N2$  свойственны первичным алкилгалогенидам (одностадийный синхронный процесс). Вторичные алкилгалогениды

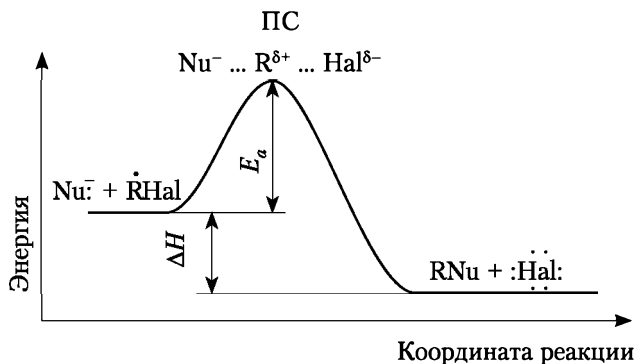


Рис. 27.1. Общая возможная схема нуклеофильного замещения

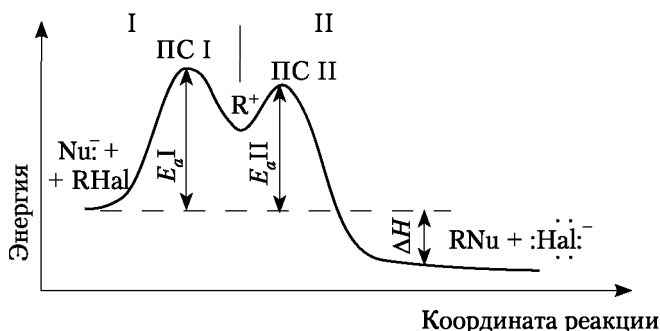
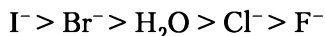


Рис. 27.2. Энергетическая схема бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$

часто реагируют по смешанному типу ( $S_N1 + S_N2$ ). Замещение по  $S_N1$ -механизму часто сопровождается мономолекулярным отщеплением  $E1$ . Поэтому при нуклеофильном замещении никогда не осуществляется 100%-ный выход (от теоретического), так как замещение сопровождается реакцией отщепления ( $E1$  и  $E2$ ) с образованием олефина. В реакциях  $S_N1$  скорость процесса зависит исключительно от концентрации исходного алкилгалогенида; в реакциях  $S_N2$  скорость превращения зависит от концентраций субстрата и реагента (алкилгалогенида и нуклеофила).

Нуклеофильность частицы является мерой того, насколько быстро она может вступать в реакцию замещения. Нуклеофильность относится к «кинетическим» свойствам. Все основания являются нуклеофилами, хотя сила их в реакциях  $S_N$  различна. Нуклеофильность, в противовес основности, повышается в Периодической системе элементов сверху вниз по группе, что соответствует ряду нуклеофильности, например, галогенов. Так называемые хорошие уходящие группы, покидая молекулу, образуют устойчивые ионы или молекулы. Сильные основания являются обычно «плохими» уходящими группами. Гидроксид-ион является более сильным основанием, чем вода. Поэтому вода является «лучшей» уходящей группой.

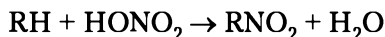
Уходящие группы по реакционной способности можно расположить в ряд



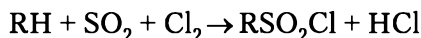
Нуклеофильное замещение галогена позволяет получать спирты, нитро-соединения, амины, простые и сложные эфиры, вводить группу  $-\text{C}\equiv\text{N}$  и т.д. Нуклеофильное замещение является, в свою очередь, характерной реакцией для спиртов и аминов.

Галогенопроизводные находят применение в различных областях органического синтеза (растворители, ядохимикаты, алкилирующие вещества, медикаменты и т.д.).

По радикальному механизму замещения  $S_R$  протекает не только галогенирование, но и нитрование алканов:

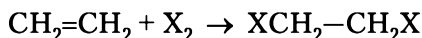


Реакции сульфохлорирования и сульфоокисления используют для получения солей сульфокислот  $\text{RSO}_2\text{ONa}$ , являющихся детергентами (поверхностно-активные вещества — ПАВ):



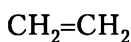
До 70% производства детергентов (ПАВ) в мире основано на этих выше-приведенных реакциях.

**Алкены (олефины).** Ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь, называют **алкенами** или олефинами. Общая формула алкенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Алкадиены с сопряженными связями имеют чередование двойных и простых  $\sigma$ -связей. Так как двойная связь менее прочная, чем углерод-углеродная  $\sigma$ -связь (на 92,1 кДж/моль), то следует ожидать, что атака реагента будет направлена, в первую очередь, на  $\pi$ -систему. Кроме того  $\pi$ -связь рассматривают как легкодоступный источник электронов (электронодонорные свойства  $\pi$ -связи). В реакциях присоединения к алкенам каждый  $sp^2$ -гибридизованный атом углерода становится  $sp^3$ -гибридизованным:

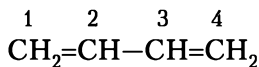


превращение  $\pi$ -связи в две  $\sigma$ -связи

По номенклатуре ИЮПАК в качестве основы для названия алкенов и алкадиенов выбирают самую длинную цепь, содержащую одну, несколько двойных либо сопряженную систему двойных связей. Название цепь получает от названия соответствующего алкана с изменением окончания «-ан», на «-ен» или «-иен»:



этен



1,3-бутадиен

Для получения алкенов используют крекинг продуктов нефтепереработки; этилен и пропилен получают из газов коксования каменного угля.

Сопряжение связей заключается в усилении простых (одинарных) связей, расположенных между двойными или тройными связями, за счет частичного перекрывания  $p$ -орбиталей всех атомов углерода. В результате одинарные связи по своему характеру становятся частично похожими на двойные. На рис. 27.3 показано сопряжение двойных связей в молекулах бутадиена-1,3 (а) и бензола  $C_6H_6$  (б).

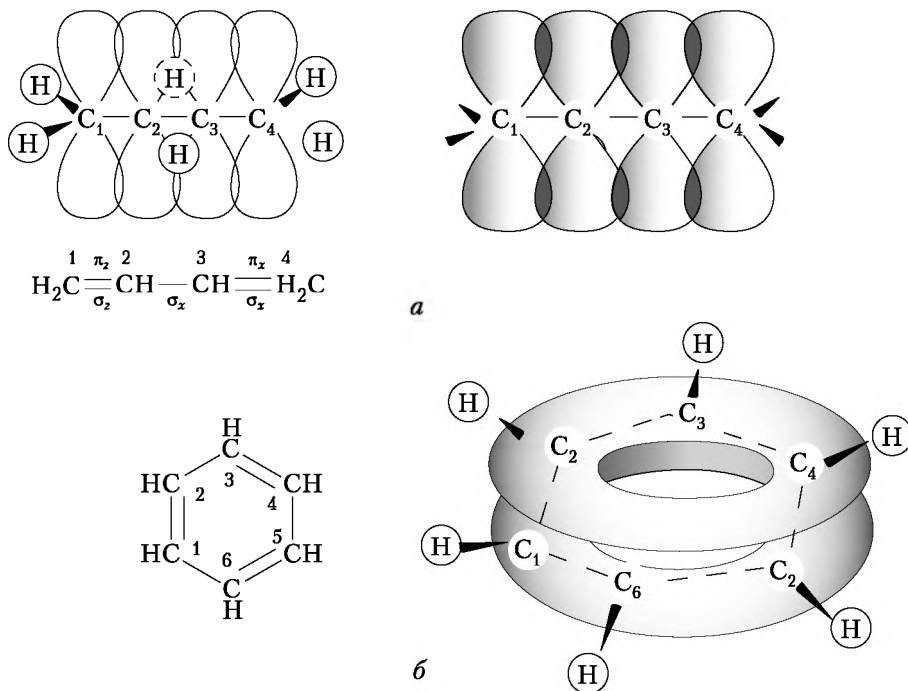
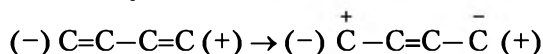


Рис. 27.3. Сопряжение двойных связей:

а — в молекуле 1,3-бутадиена и б — в молекуле бензола  $C_6H_6$

При попадании линейной молекулы, содержащей сопряженные связи, в электрическое поле  $p$ -электроны смещаются по «коридору» связывающей орбитали вдоль молекулы в сторону положительного полюса. Происходит поляризация молекулы:

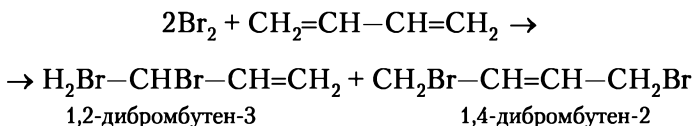


Такой механизм поляризации молекулы называют **электромерным эффектом**. Этот эффект может проявиться и у макромолекул, содержащих вдоль своей цепи непрерывную систему сопряженных связей, играющих роль молекулярных проводников электричества. В этом случае вещество обладает *внутримолекулярной электрической проводимостью*.

Делокализация электронного облака приводит к выравниванию длин связей (порядок связей дробный). В 1,3-бутадиене длина связей  $C=C$

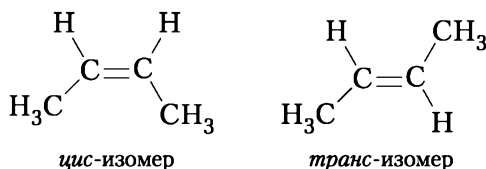


составляет 0,136 нм, C—C — 0,148 нм, в то время как длина двойной этиленовой связи — 0,133 нм, а длина простой  $\sigma$ -связи — 0,154 нм. Делокализация электронного облака в 1,3-бутадиене  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  приводит к меньшей энергии образования соединения, а более стабильны системы, обладающие минимумом энергии. Все четыре атома углерода в бутадиене-1,3  $sp^2$ -гибридизованы. Поэтому атака 1,3-бутадиена в реакциях возможна как в положение 1,2 (кинетический контроль), так и в положение 1,4 (термодинамический контроль):



Как правило, склонность к 1,2-присоединению имеет место при низких температурах и при продолжительном осуществлении процесса. Но если в реакции при высокой температуре устанавливается равновесие, то получается термодинамически более устойчивый 1,4-продукт.

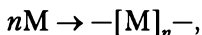
Помимо изомерии углеродной цепи и изомерии положения двойной связи (структурная изомерия и изомерия положения) у алкенов возможна пространственная (геометрическая) изомерия (*цис-транс*-изомерия). Условием образования геометрических изомеров является наличие при двойной связи двух одинаковых заместителей, поскольку  $\pi$ -связь не допускает свободного вращения:



Для соединений с двойными связями характерны реакции присоединения, каталитически ускоряемые. Для гетерогенного каталитического гидрирования  $\pi$ -связи применяют в качестве катализаторов тонкоизмельченные металлы: платину, палладий, рутений, родий, никель. Эти металлы не растворимы в органических растворителях, и катализ ими осуществляется гетерогенно. Среди этих катализаторов наиболее известны тонкоизмельченная платина (платиновая чернь), получаемая восстановлением оксида платины водородом, и никель. Катализатор представляет собой никель, насыщенный водородом («скелетный» катализатор). При гетерогенном катализе водород адсорбируется поверхностью катализатора и далее присоединяется по  $\pi$ -связи. При гомогенном каталитическом гидрировании применяют катализаторы: трифенилфосфин  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и его производные с родием или рутением, а гидрирование протекает при обычных давлении и температуре. Последнее стало известным благодаря работам Д. Уилкинсона, получившего в 1973 г. Нобелевскую премию. Кроме того, для восстановления используют алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$  или борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ .

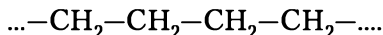
Реакции обесцвечивания бромной воды и окисления  $\pi$ -связи разбавленным водным раствором перманганата калия (по Вагнеру) с образованием двухатомных спиртов являются качественными реакциями на алкены.

Большой практический интерес представляют *реакции полимеризации* алкенов и алкадиенов (синтетический каучук, полимеры, волокна). Важнейшими полимерными продуктами являются: поливинилхлорид, поливинилацетат, полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полиакрилонитрил и т.д. В процессе полимеризации молекулы мономера (М) последовательно присоединяются друг к другу с образованием длинной цепочки:

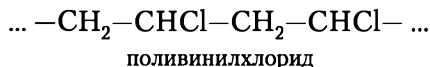


где  $n$  — степень полимеризации (до  $10^6$ ).

Например, молекулы полиэтилена состоят из повторяющихся метиленовых групп:



**Высокомолекулярные соединения (ВМС).** Химия высокомолекулярных соединений — отрасль химической науки в области синтеза ВМС, физико-химических и биологических знаний и инженерных решений. Были созданы полимерные материалы, названные пластическими массами, синтетические каучуки и волокна в дополнение к природным высокомолекулярным веществам. Улучшилось качество строительных материалов, появились поливинилхлоридный линолеум, слоистые пластики и синтетические волокна, вспененные пластмассы, слоистые пластики, моющиеся обои, трубопроводы и мебель и т.д. Это стало возможным на основе развития химии и химической технологии производства ВМС. Высокомолекулярные вещества — это особый вид соединений, состоящих из макромолекул, т.е. большого числа соединений углерода, кремния и других элементов, соединенных ковалентными связями и обладающих чрезвычайно большой молярной массой. Макромолекулы состоят из повторяющихся звеньев, соединенных химической связью в реакции полимеризации или поликонденсации. Например, макромолекулы поливинилхлорида построены из элементарных звеньев в виде длинных цепей:



Исходным веществом соответственно является мономер: винилхлорид  $CH_2=CHCl$ . Высокомолекулярные соединения часто называют просто полимерами (от греч. *poly* — много, *meros* — часть). Если в реакции принимают участие два или более типов мономеров, то продуктом реакции часто является сополимер.

Соединения углерода с двойными и тройными связями могут вступать в реакции полимеризации, создавая цепи атомов углерода за счет раскрытия  $\pi$ -связей по схеме



где М — мономер;  $n$  — степень полимеризации.

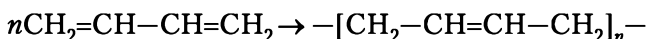
**Классификация.** Существуют природные, синтетические и искусственные полимеры. Свойства полимеров зависят от геометрической (пространственной) формы макромолекул.

**Источником мономеров** является **нефтехимический синтез**. При переработке продуктов коксования углей и нефтехимического сырья применяют процессы: крекинга, пиролиза, алкилирования, ацилирования, гидрирования, изомеризации и циклизации, галогенирования, нитрования, сульфирования, конденсации, окисления.

Существуют два основных метода получения ВМС: полимеризация за счет разрыва в мономерах кратных химических связей и поликонденсация двух соединений с выделением помимо продукта реакции, например, воды или иных веществ в газовой или жидкой фазе.

**Радикальная полимеризация** требует значительной энергии активации, которая может быть снижена повышением температуры, давления и добавлением инициаторов полимеризации, например пероксидных соединений.

**Ионная (катионная и анионная) каталитическая полимеризация** рассматриваются как каталитический процесс, в котором введение катализатора значительно снижает энергию активации, ускоряя процесс даже при пониженной температуре. Полимеризация идет в 3 стадии: зарождение активных центров, рост цепи, обрыв цепи. Рассмотрим реакцию полимеризации бутадиена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ :

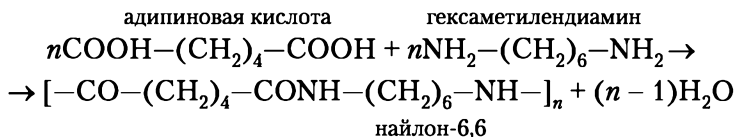


Аналогична реакция получения искусственного каучука по Лебеву из изопрена  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Наличие двух двойных связей в молекуле мономера и двойной связи в итоге в полимере позволяют далее «сшивать» макромолекулы, изменяя свойства полимеров вулканизацией по месту двойных связей атомами серы S, получая резину или эбонит.

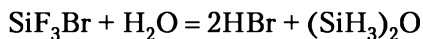
При **поликонденсации** в реакции участвуют два бифункциональных соединения с разными функциональными группами, в результате взаимодействия которых помимо получения продукта поликонденсации выделяется продукт их взаимодействия, например вода, аммиак и т.д.

В качестве примера можно привести взаимодействие двухосновной адипиновой кислоты, содержащей две карбоксильные группы  $-\text{COOH}$ , с гексаметилендиамин, имеющим две аминогруппы  $-\text{NH}_2$ :



Цифры 6,6 относятся к числу атомов углерода в исходной двухосновной кислоте и в диамине. В данном примере поликонденсации побочным продуктом реакции является вода. Амидная группировка  $\text{CONH}$  имеется в шерсти, нуклеиновых кислотах и т.д. и не гидролизуются в водной среде.

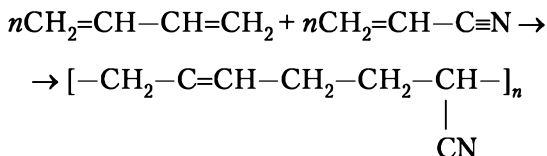
Элементоорганические полимеры содержат неорганические атомы; например, кремнийорганические полимеры, в составе которых присутствует кремний вместо атомов углерода. Гидролизом галогенозамещенных силанов получают соединения кремния, имеющие химические связи Si—O—Si и называемые силоксанами. Простейшим силоксаном является  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ , получающийся по реакции



Разработана методика и синтезированы эфиры кремнийсодержащих веществ, которые можно рассматривать как эфиры при замещении атомов водорода гидроксидных групп и водорода углеводородными радикалами, например:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{OCH}_3)_2$ ;  $\text{CH}_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ . Если молекулы содержат до 10 атомов кремния, то получают жидкости, применяемые в качестве смазочных масел. На основе кремнийорганических смол с большим числом атомов углерода получают каучукоподобные материалы с исключительными свойствами (эластичны при температурах от  $-60$  до  $+200^\circ\text{C}$ ). Полиорганосилоксаны нашли большое техническое применение.

Найдены катализаторы, позволяющие проводить полимеризацию при низком, среднем давлении, а также при высоком давлении (для полиэтилена высокого давления при  $150-250$  МПа при  $150-250^\circ\text{C}$ ), для получения полимеров, различающихся по структуре макромолекул, и соответственно, по свойствам. Например, полипропилен, имеющий широкое применение, с молярной массой более  $80\,000$  плавится при  $174-175^\circ\text{C}$ . Его можно не только применять для изготовления труб, деталей приборов и высокопрочного волокна, но и подвергать стерилизации, варке и т.д.

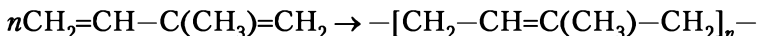
Синтетические высокомолекулярные соединения (ВМС) могут иметь состав из двух-трех структурных различных единиц, и такие ВМС называют **сополимерами**, например:



По форме макромолекул ВМС делятся на линейные, разветвленные, сетчатые, лестничные и паркетные. *Линейную структуру* имеют полиэтилен, поливинилхлорид, капрон, натуральный каучук, целлюлоза. *Разветвленные структуры* имеются в том же полиэтилене, некоторых других синтетических полимерах и привитых сополимерах. *Сетчатые структуры* характеризуют фенолформальдегидные смолы, резины, эпоксидные смолы; *лестничные* — некоторые полисилоксаны (кремнийорганические полимеры).

Если размещение элементарных звеньев в макромолекуле носит беспорядочный характер («голова к хвосту» и «голова к голове»), то такой полимер — нерегулярный. Примером регулярной полимеризации может

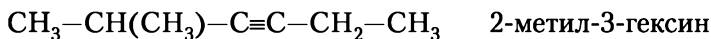
служить получение натурального каучука, в молекуле которого все изопре-  
новые структуры ( $C_5H_8$ ) соединены между собой в положении 1,4:



Регулярность отражается на физических, механических и других свой-  
ствах полимеров.

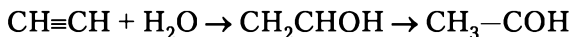
**Пластические массы** — группа материалов, которые в период их пере-  
работки переходят в пластическое состояние, а при 20°C и атмосферном  
давлении представляют собой твердые или упругие вещества. Состав пла-  
стических масс: 1) полимер; 2) пластификатор; 3) наполнители; 4) стаби-  
лизаторы; 5) антиоксиданты; 6) красители и пигменты; 7) другие техноло-  
гические добавки.

**Алкины** имеют общую формулу  $C_nH_{2n-2}$ . Все соединения, относящи-  
еся к классу алкинов, можно рассматривать как производные от ацетилена.  
Алкины имеют структурную изомерию и изомерию положения функцио-  
нальной группы тройной углерод-углеродной связи. По номенклатуре  
ИЮПАК их называют в соответствии с названием алкана, но с заменой  
суффикса «-ан» на «-ин». Например:

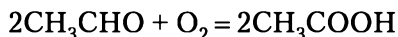


Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии  
*sp*-гибридизации. Молекула этина (ацетилена)  $HC\equiv CH$  линейна (диго-  
нальна), валентные углы составляют 180°. Алкины обладают свойством  
 $C-H$  кислотности, если тройная связь концевая. При этом образуются аце-  
тилениды, например, ацетиленид натрия  $HC\equiv CNa$ , которые взрывоопасны  
(взрываются при сотрясении).

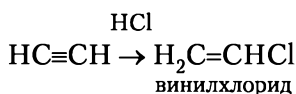
Ацетилен наиболее промышленно важный алкин. В каталитических  
условиях в присутствии  $Hg^{2+}$  к нему присоединяется вода с образованием  
нестабильного винилового спирта, который превращается в уксусный аль-  
дегид:



Окислением уксусного альдегида можно получить уксусную кислоту  
 $CH_3-COOH$ :



Из ацетилена получают мономеры: винилхлорид, винилацетат, винил-  
ацетилен, изопрен, дивинил и полимеры поливинилхлорид (ПВХ), поли-  
бутадиен, поливинилацетат, поливиниловый спирт и др. Например:



**Галогенопроизводные.** Как уже отмечалось, галогенопроизводные  
получают из алканов, алкенов, алкинов и из спиртов. Эти реакции имеют

исключительно важное значение в органическом синтезе. Скорость замещения различных галогенов определяется энергией связи  $C-Hal$  (чем больше поляризуемость, тем легче разрыв связи). Замещение галогена позволяет получать спирты, нитросоединения, амины, простые и сложные эфиры, вводить группу  $-C\equiv N$  и т.д. Галогенопроизводные находят применение в различных областях органического синтеза.

**Металл- и элементоорганические соединения. Силандиолы** легко дегидратируются, образуя *силиконы* линейного строения  $-[Si(CH_3)_2-O]_n-$ , которые после обработки триметилхлорсиланом дают термостабильные масла (высокотемпературные смазки). Из силандиолов получают силиконовый каучук — **силастик** (эластомер), обладающий особыми прочностными и электроизоляционными свойствами. Гидролиз алкилтрихлорсиланов приводит к *полисилоксанам*, используемым электротехнической промышленностью. Кремнийорганические вещества придают материалам гидрофобность.

Соединения фосфора применяют для производства ядохимикатов (хлорофос) и высокотоксичных веществ типа зарина. Магнийорганические соединения являются исходными веществами в синтезах и в анализах соединений, имеющих подвижные атомы водорода: спиртов, кислот, аминов. Среди реакций магнийорганических соединений наиболее важны используемые в органическом синтезе:

1) с формальдегидом (синтез первичных спиртов с удлинением цепи на один атом углерода);

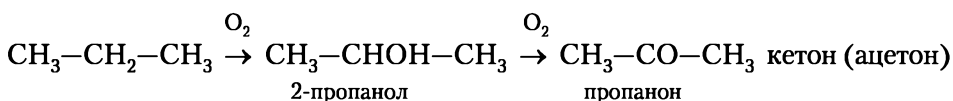
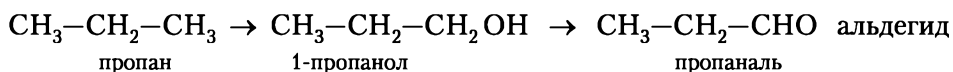
2) с альдегидами и кетонами, приводящие к вторичным и третичным спиртам;

3) с оксидом углерода(IV)  $CO_2$  (гидролизом продукта взаимодействия получают карбоновые кислоты, при этом удлиняется цепь на один атом углерода).

**Одно- и многоатомные спирты.** Гидроксидсодержащее соединения с одной или несколькими  $OH$ -группами называют спиртами. Число гидроксидных групп определяет атомность спирта. Реакция получения алколюатов  $ROMe$  в реакции со щелочами обратима:  $Me^+OH^- + ROH \rightleftharpoons ROME + H_2O$ .

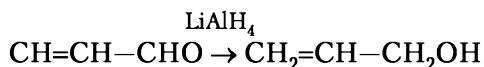
Спирты имеют более высокие температуры кипения в сравнении с алканами, алкенами, алкинами, алкилгалогенидами и простыми эфирами ( $R_1-O-R_2$ ) вследствие образования межмолекулярных водородных связей ( $\approx 20$  кДж/моль). Поэтому низшие спирты хорошо смешиваются с водой. Согласно систематической номенклатуре спирты (алканолы) называют, прибавляя окончание «-ол» к названию соответствующего алкана.

В технике спирты получают окислением алканов в газовой фазе, что приводит к смеси спиртов и карбонильных соединений:

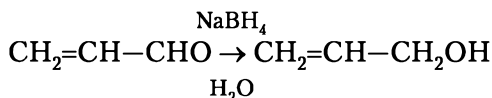


Реакция гидролиза алкилгалогенидов водой до спиртов обратима. Необратимо протекает процесс гидролиза в щелочной среде. Однако эта реакция имеет ограниченное применение в связи с высокой стоимостью исходного сырья.

Восстановление альдегидов ( $RCHO$ ) и кетонов ( $R_1COR_2$ ) действием алюмогидрида лития  $LiAlH_4$  сопровождается высоким выходом спирта и происходит селективно, если имеется несопряженная двойная связь (не затрагивая ее):

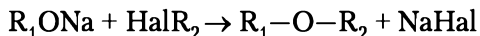


Применяя борогидрид натрия  $NaBH_4$ , проводят селективное восстановление карбонильной группы  $C=O$  до спиртовой:



Химические превращения спиртов связаны с дегидратацией до алкенов (обратимая реакция). При этом протонирование гидроксидной группы усиливает способность к отрыву молекулы воды с образованием простых и сложных эфиров.

**Простые эфиры (оксиды алкилов), тиоспирты, тиоэфиры.** Простые эфиры (оксиды алкилов) общей формулы  $R_1-O-R_2$  получают из алколятов и алкилгалогенидов:



Простые эфиры не гидролизуются, но расщепляются действием концентрированных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HAl$ ) и щелочных металлов при нагревании.

Тиоспирты  $R-SH$  и тиоэфиры  $R_1-S-R_2$  рассматривают как производные сероводорода  $H_2S$ . По структуре они аналогичны спиртам и простым эфирам, но менее реакционноспособны, чем спирты.

**Нитросоединения** имеют общую формулу  $R-NO_2$  и отличаются структурой радикала и положением нитрогруппы. Нитрогруппа полярна, поэтому нитросоединения кипят при более высоких температурах, чем спирты. При наименовании соединений частица «нитро-» попадает в префикс (например, 1-нитропропан).

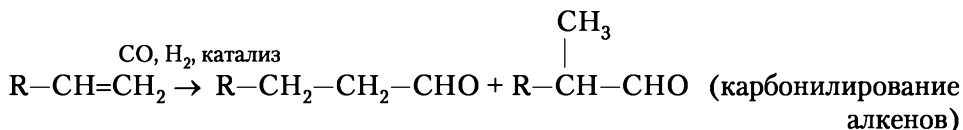
Способы получения нитросоединений — это нитрование алкилгалогенидов действием  $HNO_3$ ,  $NaNO_2$  и  $AgNO_2$ . Нитрогруппа делает полярной молекулу углеводорода.

**Амины.** Амины рассматривают как соединения, получаемые замещением атомов водорода аммиака  $NH_3$  алкилами:  $R-NH_2$  (первичный амин),  $(R)_2NH$  (вторичный амин),  $(R)_3N$  (третичный амин). При наименовании их по систематической номенклатуре частица «амин-» попадает в префикс (1-аминобутан; 2-амино-2-метилпентан). Методы получения аминов: восстановление нитросоединений, реакция Гофмана — взаимодействие  $R-Hal$  с аммиаком.



Амины используют в производстве синтетических волокон, поверхностно-активных веществ (ПАВ), медикаментов и красителей. При поликонденсации диамина (гексаметилендиамина) с двухосновной адипиновой кислотой получают волокно нейлон, что детально рассмотрено ниже.

**Альдегиды и кетоны.** Альдегиды имеют общую формулу  $RCHO$ , кетоны —  $R_1COR_2$ . Их называют *оксосоединениями* и к названию углеводорода у альдегидов добавляют окончание «-аль», а у кетонов окончание «-он». Методы получения альдегидов приведены на схемах:



Выделение альдегидов и кетонов из смесей с другими веществами основано на обратимости их реакций с  $NH_2OH$  и  $NaHSO_3$ . С гидросульфитом натрия  $NaHSO_3$  реагируют все альдегиды и исключительно метилкетоны. Кристаллический аддукт выделяют из смеси и разлагают при кипячении в содовом либо в слабокислом растворе до исходного альдегида или кетона.

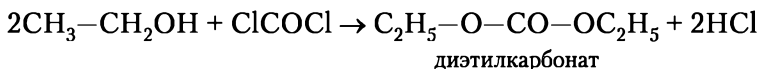
Простые (метаналь, этаналь) альдегиды (но не кетоны) полимеризуются по принципу «голова к хвосту», образуя как циклические, так и линейные тримеры. Полимеризация осуществляется настолько легко, что чистый формальдегид вообще не выпускается промышленностью (параформальдегид  $H(OCH_2)_nOH$  и 1,3,5-триоксан — циклический тример).

**Одно- и многоосновные карбоновые кислоты и их производные.** Карбоновым кислотам присуща функциональная полярная группа  $COOH$ . К названию углеводорода добавляется окончание «-овая кислота» ( $HCOOH$  — метановая или муравьиная).  $\pi$ -Связь карбонильной группы  $C=O$  сопряжена со свободной парой электронов гидроксида. Способность служить донором протонов проявляется кислотами в образовании солей (качественные реакции с  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ , образование солей свинца). Натриевые и калиевые соли карбоновых кислот  $RCOOMe$  являются мылами. Наличие водородных связей оказывает сильное влияние на температуру кипения, растворимость карбоновых кислот; даже в газообразном состоянии они в значительной мере существуют в качестве димеров за счет образования водородных связей.

Карбоновые кислоты образуют, в основном, производные: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, амиды, нитрилы, кетены. Фрагменты карбоксильной группы имеют специальные названия, например, ацил-, ацетил-. Реакцию введения в структуру соединений группы  $R-C=O$  называют ацилированием, она происходит под действием кислот, ангидридов кислот, галогенангидридами либо кетонами (перечислены в порядке увеличения реакционной способности). Введение группы  $CH_3-CO$  называют ацетилизацией.

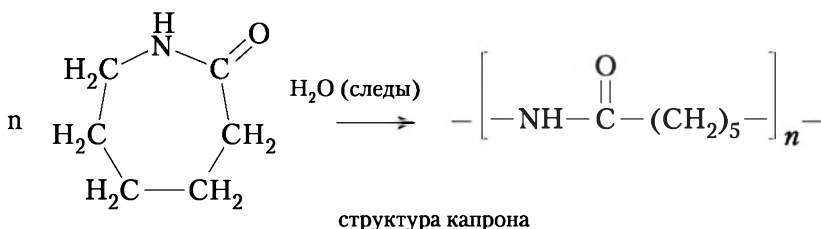
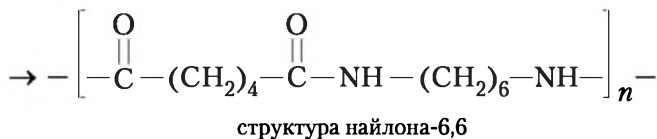
**Методы синтеза карбоновых кислот:** окисление алканов, гидролиз нитрилов  $R-C\equiv N$  (в кислой и нейтральных средах), гидролиз тригалогенопроизводных  $R-CHX_3$ .

**Гидролиз сложных эфиров**  $R_1COOR_2$  катализируют и кислоты, и основания. Кислоты со строением  $R-CH_2COOH$  быстрее реагируют, чем кислоты со строением  $(R)_2CHCOOH$  и  $(R)_3CCOOH$ . Процесс замены спиртового радикала в сложном эфире называют **переэтерификацией**. Смертельно ядовитый газ фосген  $COCl_2$  реагирует со спиртами, давая органические карбонаты — диэфиры угольной кислоты:



Поликарбонаты, получаемые из фосгена и двухатомных спиртов, прозрачные, как стекла, по прочности некоторые из них не уступают стали. Поли-2,2-бис-(4-фенилен)-пропанкарбонат, известный под названием **лексан** или **мерлон**, служит для изготовления небьющихся стекол. Из него изготавливают иллюминаторы и шлемы космонавтов.

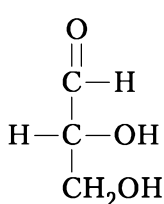
**Полиамиды** также играют важную практическую роль. Прежде всего, это относится к **нейлону-6,6**, образуемому при поликонденсации двухосновной адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



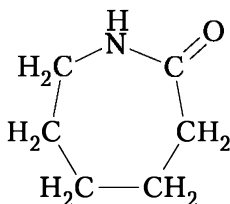
**Соединения со смешанными функциями** (галогенозамещенные кислоты, оксикислоты, аминокислоты, белки, альдегидо- и кетокислоты, углеводы) содержат более одной функциональной группы. Оксикислоты и аминокислоты получаются из соответствующих галогенозамещенных кислот. Однако существуют для каждого конкретного соединения препаративно более рациональные пути получения. Влияние групп  $-OH$  и  $-NH_2$  проявляется в индуктивном взаимодействии. Индукционные эффекты групп  $-OH$  и  $-NH_2$  передаются по цепи атомов углерода и наиболее сильно проявляются, если эти функции находятся у  $\alpha$ -атома углерода карбоксильной группы.

Двадцать  $\alpha$ -аминокислот играют важную жизненную роль. Различия в аминокислотах определяются структурой радикала, положением и числом групп  $-NH_2$  и  $-COOH$ . Все  $\alpha$ -аминокислоты (незаменимые), за исключением глицина ( $CH_2NH_2-COOH$ ), содержат хиральные (асимметрические) атомы углерода и встречаются в виде оптических изомеров — энантиомеров. В зависимости от хирального окружения аминокислота

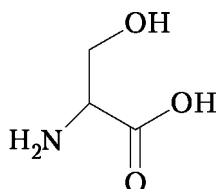
может быть право- или левовращающей плоскость поляризованного луча света. Смесь (+)- или (-)-энантиомеров в равном соотношении оптической активности не проявляет (рацемат). Не следует путать *D* и *L* обозначения с символами *d* (от лат. *dexter* — правый) и *l* (от лат. *laevus* — левый). Символы *D* и *L* обозначают конфигурацию, но не знак вращения плоскополяризованного луча света, *d* и *l* обозначают положительный или отрицательный (условно принято) знак угла оптического вращения плоскополяризованного луча света, проходящего через кювету с образцом вещества. В оксикислотах отнесение к *D*- или *L*-рядам производится путем сравнения структуры с конфигурацией *D*- или *L*-глицеринового альдегида (ключ Розанова) по нижнему тетраэдру:



*D*-конфигурация



*L*(-)-серин

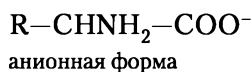
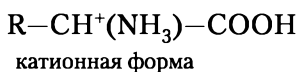


*D*(+)-серин

В последние годы широкое распространение получила номенклатура, предложенная Канном, Ингольдом и Прелогом, в которой учитывается старшинство групп и их вклад в хиральность атома углерода. По А. Брустеру символы *R* (от лат. *rectus* — прямой, правильный) и *S* (от лат. *sinister* — левый, неправильный) приняты для обозначения абсолютной конфигурации хирального (асимметрического) атома углерода с учетом старшинства заместителей. Старшинство определяют по величине  $1/2$  а. е. м. заместителей, окружающих хиральный атом.

Абсолютный асимметрический синтез происходит на оптически активном кварце либо фотохимически, так как в солнечном (и лунном) свете преобладает правая компонента циркулярно поляризованного света.

Аминокислоты — *амфотерные* вещества, существующие в виде катионов и анионов, что объясняется наличием кислотной ( $-\text{COOH}$ ) и основной ( $-\text{NH}_2$ ) групп в одной и той же структуре молекулы. В кислых растворах  $\text{NH}_2$ -группа протонируется и молекула становится катионом; в щелочных растворах карбоксильная группа депротонируется и молекула превращается в анион:

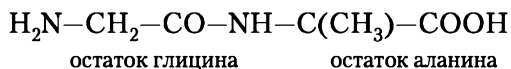


В твердом состоянии аминокислоты существуют в виде внутренних солей (*цвиттер-ионов*), в которых протон от карбоксильной группы переносится к аминогруппе. В электропроводных средах в кислых растворах аминокислота мигрирует к катоду, в щелочных — к аноду (электрофорез). При некотором значении pH, определенном для данной конкретной аминокислоты, молекула не может передвигаться ни к катоду, ни к аноду, так как она в этот момент находится в состоянии цвиттер-иона (молекула «зави-

сает»). Это положение называют *изоэлектрической точкой*; при этом рН редко равно семи, так как кислотность иона алкиламмония и основность карбоксилат-иона зависят от структуры цепи молекулы.

**Окси-, аминокислоты и другие соединения со смешанными функциями** проявляют характерные реакции функциональных групп, составляющих их структуру, и некоторые специфические реакции. Карбоксильная группа аминокислот легко образует соли; по кислотной группе образуются сложные эфиры, осуществляется декарбоксилирование; по группе  $-\text{NH}_2$  — алкилирование, ацилирование, дезаминирование. Аминокислоты в зависимости от строения по-разному относятся к нагреванию так же, как и оксикислоты.

Аминокислоты способны к поликонденсации, в результате которой получаются полиамиды. Полиамиды, полученные из  $\alpha$ -аминокислот, называют пептидами (полипептидами). Амидная связь  $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-$  в таких полимерах называется *пептидной*. В поликонденсацию вступают разные аминокислоты. Полипептиды, имеющие определенную биологическую активность, — это природные полимеры с четкой последовательностью аминокислотных фрагментов в цепи. В качестве примера ниже приведена структура аланилглицина (*ala* — *gly*):



Четкую границу между белком и полипептидом провести трудно. Белки имеют молярную массу не ниже 5000 а. е. м.; их длинные цепи свернуты, и в этой структуре нередко обозначены «углубления» (внутри или на поверхности). Пептиды гидролизуются, как и все амиды, водными растворами кислот и щелочей, после чего устанавливается их качественный и количественный составы (идентификация аминокислот), либо последовательно удаляется *N*-концевая аминокислота при помощи фенилизотиоцианата (деградация по Эдману). А. Сэнгер в 1958 г. был удостоен Нобелевской премии по химии за расшифровку первичной структуры инсулина — полипептида, состоящего всего лишь из 51 аминокислоты.

**Углеводы** содержат одновременно в молекулах альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых групп, т.е. они являются полиоксигидридами либо полиоксикетонами. Углеводы и их производные занимают исключительное положение, обеспечивая человека пищей, одеждой, жилищем. Название «углеводы» (уголь и вода) не отражает их химического строения.

Современная химия углеводов включает вопросы выделения индивидуальных или максимально очищенных соединений; изучения их строения химическими, биохимическими, физическими и физико-химическими методами; исследования зависимости свойств углеводов от их строения, что создает основу для развития технического использования природного углеводосодержащего сырья.

Класс углеводов разделяют на три большие группы — моносахариды, олигосахариды, полисахариды. **Моносахариды** относят к простым углеводам, не подвергающимся гидролизу (тетрозы, пентозы, гексозы и т.д.).

**Олигосахариды и полисахариды** относят к сложным углеводам, которые могут быть гидролизваны до простых углеводов. Олигосахариды представляют собой низкомолекулярные сахароподобные углеводы, сладкие на вкус. Полисахариды имеют высокомолекулярную структуру, не сладкие на вкус. Они не растворимы в воде. Олигосахариды и полисахариды могут состоять из одинаковых структурных фрагментов (гомополисахариды) или из остатков различных моноз (гетерополисахариды). Моносахариды в основном представлены соединениями с прямой насыщеннй цепью из пяти или шести атомов углерода, каждый из которых имеет гидроксидные заместители (группу —ОН), а один окислен до альдегидной или кетонной группы. За блестящие разработки по химии углеводов Нобелевской премии по химии был удостоен Э. Фишер (1902). Наибольшее практическое значение имеют пентозы и гексозы. Концевое звено — первичная гидроксидная группа —ОН может быть окислена до карбоксильной группы; если у атома углерода отсутствует гидроксид, возникает дезокси-звено; в частности, биологически активная 2-дезоксид-*D*-рибоза — пятизвенный углевод, имеющий дезоксигруппу —CH<sub>2</sub>—. Она является компонентом ДНК (дезоксиинуклеиновой) кислоты. Линейная структура приобретает циклическую структуру простого эфира в нуклеиновых кислотах (внутримолекулярная конденсация, рис. 27.4).

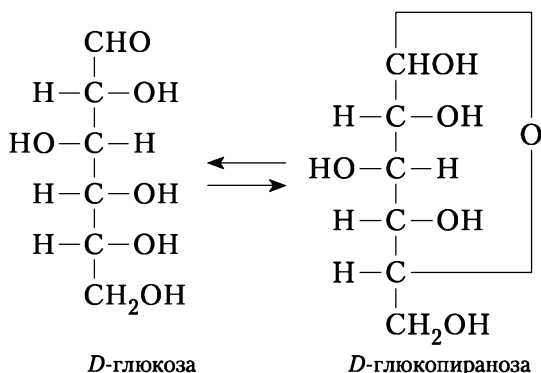


Рис. 27.4. Циклическое строение глюкозы

Среди полисахаридов крахмал и целлюлоза образуются в процессе фотосинтеза. При их кислотном гидролизе получают β-*D*-глюкозу. Целлюлоза — линейный полимер одного из изомеров глюкозы, β-*D*-глюкопиранозы (рис. 27.5).

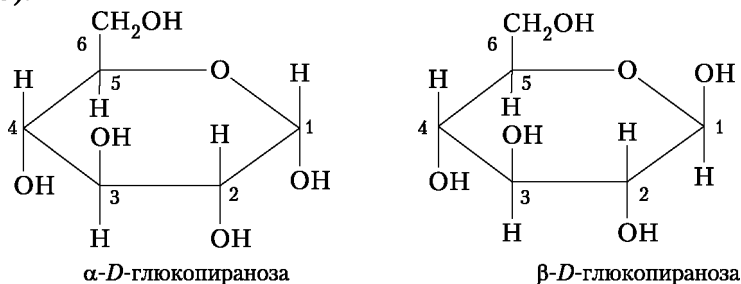


Рис. 27.5. Два циклических изомера глюкозы

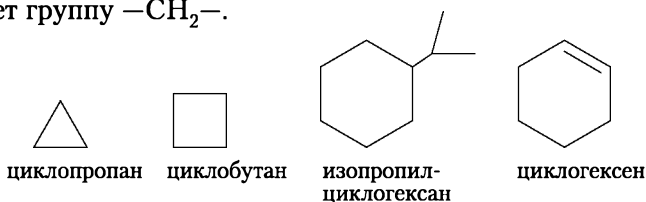
Она является наиболее распространенным органическим веществом в природе. Среди неорганических эфиров целлюлозы нитраты имеют наиболее важное практическое значение. Нитрование целлюлозы — равновесный процесс, в результате которого образуется сложный эфир целлюлозы и выделяется вода. Последнюю необходимо удалять из сферы реакции, чтобы получить полностью замещенный продукт. Водорастворимый полимер — сульфат целлюлозы получают действием на целлюлозу серной кислоты и с помощью алифатических спиртов. Фосфаты целлюлозы обладают стойкостью к пламени.

В настоящее время существует развитое промышленное производство *ацетатов целлюлозы* различной степени ацетилирования: от полностью замещенных эфиров — триацетатов целлюлозы — до растворимых в ацетоне так называемых вторичных ацетатов. Несмотря на то, что ацетилцеллюлозу производят уже в течение 50 лет, продолжаются исследования, направленные на получение новых видов целлюлозного сырья, усовершенствование и удешевление методов ацетилирования, которое проводится гетерогенно и гомогенно. Ацетируют целлюлозу в гетерогенной среде обработкой целлюлозного волокна парами уксусного ангидрида. Иногда в качестве катализатора используют хлорид цинка либо ведут процесс в растворе уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. Гомогенное ацетилирование может проводиться непрерывно в трубчатом реакторе, из которого реакционную массу продавливают через ряд перфорированных перегородок с постепенно уменьшающимся диаметром отверстий, пропуская ее последовательно через ряд зон. По этой технологии вырабатывают ацетатный шелк.

**Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)** — весьма ценный продукт, применяемый при изготовлении бумаги, а также для получения моющих средств в качестве стабилизатора. Карбоксиметилцеллюлоза применяется в качестве загустителя, защитного коллоида, для приготовления пищи (при наличии соответствующего разрешения). Метилцеллюлозу применяют в качестве загустителя для многоцветных лаков. Оксиэтилцеллюлоза — загуститель красок на основе латексов, она препятствует вспениванию растворов, ее используют для проклейки бумаги. Цианэтилированная целлюлоза — хорошая подложка для фосфора в электролюминесцентных устройствах. Несминаемая складка на одежде получается в результате обработки целлюлозного материала продуктом предварительной конденсации диалкилмочевины с формальдегидом.

**Алициклические соединения (цикланы).** В природе встречается огромное число циклических молекул. Циклоалканы или цикланы содержат атомы углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

Наиболее простым и условным способом изображения циклических соединений являются правильные геометрические фигуры (треугольник, шестиугольник и др.), при этом предполагается, что пересечение линий представляет группу  $-\text{CH}_2-$ .





Прямая линия используется для обозначения метильной группы, три пересекающиеся линии — изопропильного радикала и т.д. Их изображают, не показывая атомов углерода и связей С—Н в кольцах.

Алициклические соединения являются переходными между соединениями с открытой цепью атомов углерода и ароматическими углеводородами. В. В. Марковников впервые выделил из нефти **циклоалканы** и синтезировал ряд новых соединений, обогатив науку целым классом углеводородов.

Химические свойства циклоалканов  $C_nH_{2n}$ , циклоалкенов  $C_nH_{2n-2}$  и циклодиенов  $C_nH_{2n-4}$  напоминают свойства алканов, алкенов и диенов. Устойчивость циклоалканов в реакциях зависит от величины цикла. Трех- и четырехзвенные циклы малоустойчивы (раскрываются с присоединением  $H_2$ ,  $Br_2$  и др.), образуя линейные структуры.

Циклоалканы с большим числом атомов углерода в цикле вступают в реакции замещения (по связям С—Н), сохраняя циклы. Для этих циклов характерно неплоское строение, что снимает напряжения валентных углов (кольца находятся в колебательном движении). Энергетически неравноценные геометрические формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва связей С—С, называют **конформациями**.

Энергия образования циклогексана в конформации «кресла» на 20,9 кДж/моль меньше, чем в форме «ванны», поэтому в нормальных условиях циклогексан существует в конформации «кресла», претерпевая инверсию (рис. 27.6).

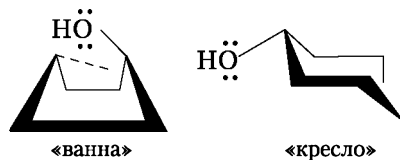


Рис. 27.6. Конформации циклогексана

**Ароматические углеводороды (арены).** Понятие «ароматичность» связывают со значительным понижением запаса энергии молекулы, вызываемым делокализацией ее  $p$ -электронов, что приводит к выравниванию длин связей С—С (0,14 нм) при наличии *планарной структуры молекулы* и определенных требований, предъявляемых к  $\pi$ -электронной системе для того, чтобы она была ароматической. **Правило Хюккеля:** в кольце должно быть 2, 6, 10, 14 ... (т.е.  $4n + 2$ )  $p$ -электронов, вовлеченных в замкнутую цепь сопряжения, что приводит к повышенной термодинамической устойчивости. Правило Хюккеля первоначально относили только к моноциклическим карбоциклам, но установлено, что оно относится к некоторым анионам и катионам (1, 2) а также к гетероциклическим соединениям (3, рис. 27.7). Атомы углерода в ароматических углеводородах  $sp^2$ -гибридизованы. Энергию, которую молекула теряет в результате делокализации  $p$ -электронов (выигрыш в энергии образования), называют энергией сопряжения или энергией резонанса.

Энергия сопряжения в бензоле равна 150,7 кДж/моль, что легко определяется количественно при изучении гидрирования бензола  $C_6H_6$  до цикло-



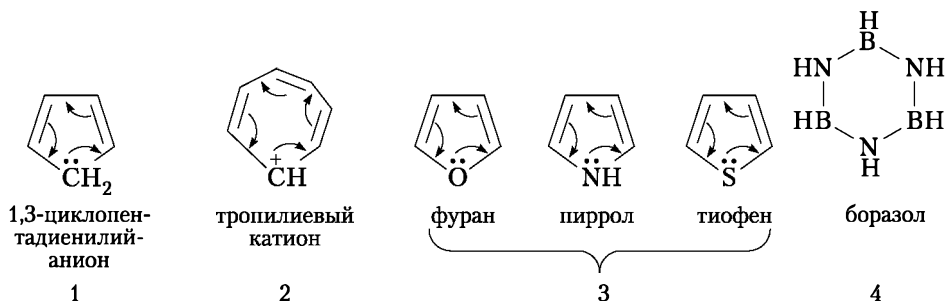


Рис. 27.7. Ароматические анион, катион и гетероциклические соединения

гексана  $C_6H_{12}$ . Электронная конфигурация атомов углерода в ароматических соединениях —  $sp^2$ , валентный угол равен  $120^\circ$ , длина связей C—C равна 0,139 нм. Делокализация означает, что электронная плотность  $\pi$ -связей распределена по всей  $\pi$ -орбитальной системе. Шесть  $p$ -электронов находятся в поле шести атомов углерода молекулы бензола. В бензоле нет двойных связей. Отрицательны качественные реакции с бромной водой и с водным раствором перманганата калия, характерные для алкенов.

Ароматические системы, несмотря на ненасыщенность, устойчивы в реакциях присоединения, в отличие от алкенов, что является основным способом их идентификации. Ароматический характер соединений, с точки зрения современных представлений, проявляется в сочетании ненасыщенности с устойчивостью, в легкости протекания реакций замещения. Ступенчато нельзя проводить присоединение к бензолу, так как первая стадия — присоединение по одной  $\pi$ -связи — эндотермична, а последующие присоединения экзотермичны. Производные бензола имеют особенности в сравнении с производными с открытыми цепочками атомов углерода.  $\pi$ -Электроны бензольного кольца могут перекрываться облаком электронной пары функциональных групп в момент реакции, поэтому ароматические амины являются менее сильными основаниями, чем алифатические, а фенол  $C_6H_5OH$  проявляет OH-кислотность. Свойства производных ароматических соединений следует рассматривать в направлениях:

- 1) реакции по функциональной группе;
- 2) реакции по ароматическому кольцу;
- 3) реакции по боковой цепи атомов углерода гомологов.

Тот же подход должен сохраняться при изучении способов получения:

- 1) введение функциональной группы в кольцо;
- 2) введение той же функциональной группы в боковую цепь гомологов.

По ориентирующему действию и по влиянию на реакционную способность кольца заместители  $X$  подразделяют:

- на *орто*- и *пара*-ориентанты с активированием кольца (при наличии электронодонорных групп):

—OH—; —O←R; —NH<sub>2</sub>; —NHR; N(R)<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>

- *орто*- и *пара*-ориентанты с дезактивированием кольца:

→ Cl; → Br; → I

• мета-ориентанты с дезактивированием кольца (электроноакцепторные группы в кольце):

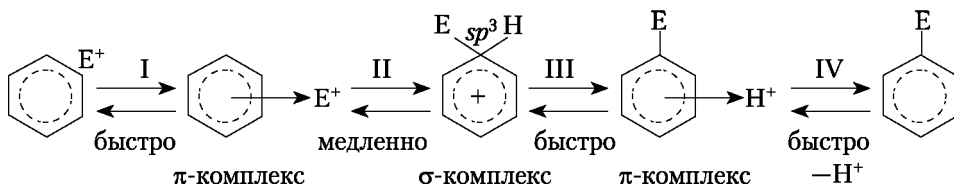
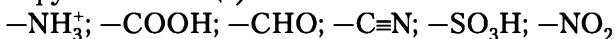


Рис. 27.8. Схема реакции электрофильного замещения в бензоле

Четко следует представлять структуру  $\sigma$ -комплекса и распределение электронной плотности в нем, например (+)-заряда электрофила (резонансные структуры).

Заместитель может препятствовать подходу электрофила в *орто*-положение, поскольку все заместители имеют больший объем, чем атом водорода. Этот эффект («отталкивания») проявляется в основном в *орто*-положении. Увеличение размера электрофила создает пространственные препятствия. Активность электрофильной частицы влияет на избирательность замещения (рис. 27.8).

**Изомерия** в ароматических углеводородах проявляется в различном положении заместителей (в кольце и в боковой цепи), геометрической (цис-, транс-) изомерии при наличии  $\pi$ -связи в боковой цепи углеводорода и оптической (пространственной) изомерии, если имеется хиральный (асимметрический) центр в молекуле, например, в адреналине (медиатор нервного возбуждения — гормон надпочечников):



Источники ароматических углеводородов: каменный уголь (коксование) и продукты переработки нефти (пиролиз). Реакция Фриделя — Крафта является наиболее распространенным методом получения алкилбензолов, основанным на замещении атомов водорода кольца алкилирующими частицами в присутствии катализаторов. Активность катализаторов процесса алкилирования по Фриделю — Крафту (кислот Льюиса) изменяется в ряду:  $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{BF}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2$ .

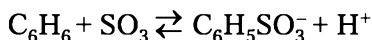
К числу важнейших реакций ароматических углеводородов относят **гидрирование** (до циклогексана и производных), **реакции замещения** (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование).

**Ароматические галогенопроизводные.** По положению галогена различают: **арилгалогениды** (галоген в кольце) и **аралкилгалогениды** (галоген в боковой цепи). Например: хлорбензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и бензилхлорид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ .

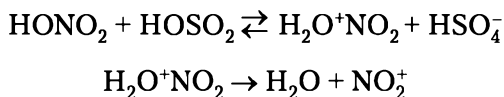
Существует старинное немецкое мнемоническое правило: реакции в кольце ароматических углеводородов протекают по обозначению ККК (от немецких слов *K* — *Kern*, ядро; *K* — *Kälte*, холод; *K* — *Katalisatoren*,

т.е. на холоде и в присутствии катализаторов). В боковой цепи реакции происходят по правилу *SSS* (*S* — *Seite*, сторона; *S* — *Sieden*, кипение; *S* — *Sonnenlicht*, солнечный свет). Солнечный свет ( $h\nu$ ) инициирует образование радикалов, и в боковой цепи протекают реакции по радикальному механизму.

**Ароматические сульфокислоты.** Сульфирование ароматических соединений — типичная реакция электрофильного замещения; она протекает обратимо.

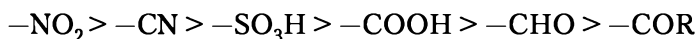


**Ароматические нитросоединения.** В ароматическое кольцо нитрогруппа может быть введена действием азотной кислоты, нитрующей смеси ( $\text{HNO}_3$ (конц.) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)), нитратов (и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)), смеси азотной и уксусной кислот. В нитрующей смеси серная кислота как более сильная увеличивает скорость реакции и протонирует азотную кислоту; при этом азотная кислота ведет себя как основание по отношению к более сильной серной кислоте, предотвращая окислительное воздействие азотной кислоты:



Электрофилом является катион нитрония или нитронил-катион  $\text{NO}_2^+$ .

**Ароматические оксисоединения.** Гидроксидная группа как сильный электронодонорный заместитель определяет ход реакции электрофильного замещения. Кислотные свойства фенолов  $\text{ArOH}$  следует изучать с общих позиций, рассматривая стабильность соответствующих анионов, определяемую степенью делокализации отрицательного заряда от гидроксидной группы за счет мезомерного эффекта, что, в свою очередь, связано с влиянием бензольного кольца и характером заместителей, имеющих в нем. Чем сильнее выражена акцепторная сила заместителей, тем большую кислотность проявляет соединение:



← электроноакцепторная сила заместителей в бензольном кольце

Частично двоевязанным с бензольным кольцом оказывается атом кислорода. Разрыхляется связь  $\text{O}-\text{H}$ , и атом водорода в феноле становится подвижным, почти как в кислотах (рис. 27.9).

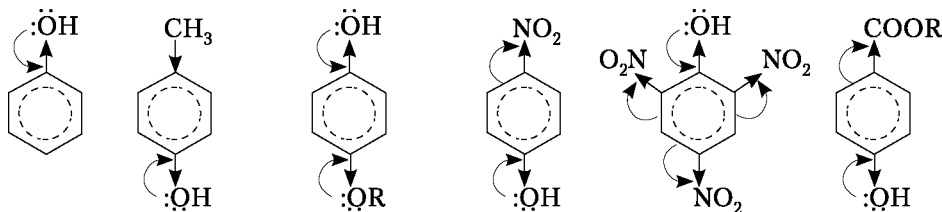


Рис. 27.9. Влияние электронных эффектов на кислотность группы  $-\text{OH}$

Тринитрофенол (пикриновая кислота) относится к сильным кислотам за счет влияния трех электроноакцепторных нитрогрупп.

Ароматические спирты, имеющие гидроксидную группу в боковой цепи, по методам получения и свойствам имеют аналогию со спиртами алифатического ряда.

**Ароматические амины.** Основными способами получения первичных аминов с аминогруппой в кольце или в боковой цепи являются: восстановление нитросоединений и замещение некоторых функциональных групп аминогруппой  $\text{NH}_2$  (аминирование). Подобно аммиаку и аминам алифатического ряда ароматические амины проявляют *основные свойства*, образуя соли, что связано со способностью неподеленной электронной пары валентной оболочки атома азота аминогруппы притягивать протон. При нитровании анилина в виде основания азотной кислотой получают, прежде всего, соль нитрат анилина, и далее при нитровании этой соли образуется *мета*-изомер. Нитрование анилина без предварительной «защиты» аминогруппы приводит к *мета*-нитроанилину. Введение *N*-ацильной группы в анилин с образованием ацетанилида позволяет получить *орто*- и *пара*-нитроанилины (рис. 27.10).

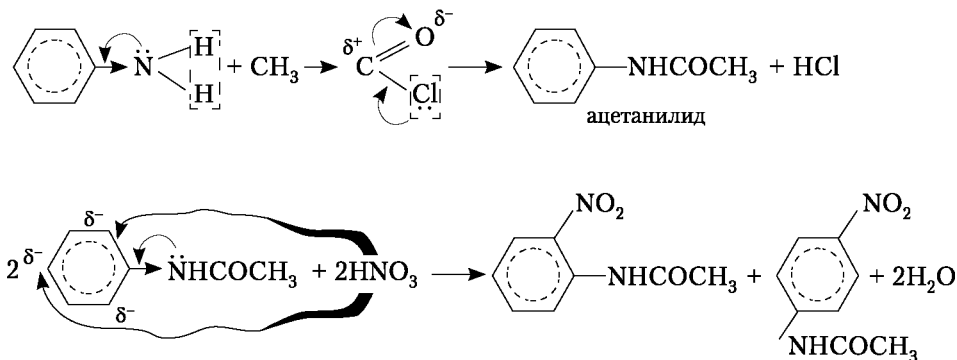


Рис. 27.10. *N*-ацильная защита аминогруппы в реакции нитрования анилина

Ацильная защита снимается гидролизом. Свободные амины получают действием водных щелочных растворов на анилиды и соли аминов при нагревании.

**Диазо- и азосоединения.** В зависимости от pH среды диазосоединения  $\text{ArN}_2\text{X}$  (соли арилдиазония) имеют различное строение. В общем виде реакцию диазотирования ароматического амина можно представить схемой  $\text{ArNH}_2 + 2\text{HX} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{ArN}_2\text{X} + \text{NaX} + 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т.д.

Диазосоединения обладают высокой реакционной способностью и участвуют в реакциях с выделением азота и без выделения азота (гидрирование, окисление, азосочетание). Широко используют для синтезов производных бензола реакции с выделением азота и реакцию азосочетания (с аминами и фенолами), что приводит к азосоединениям, имеющим в структуре группу  $-\text{N}=\text{N}-$ , сопряженную с  $\pi$ -электронным облаком бензольного кольца.

**Ароматические альдегиды и кетоны.** Ароматические альдегиды и кетоны дают реакции, характерные для альдегидов и кетонов алифатического ряда. Влияние бензольного кольца проявляется в том, что они способны к окислительно-восстановительным реакциям. Они менее реакционноспособны, чем алифатические альдегиды и кетоны.

**Ароматические карбоновые кислоты и их производные.** Способы получения и химические свойства ароматических карбоновых кислот и их производных во многом аналогичны соответствующим соединениям алифатического ряда. Их получают:

- 1) окислением гомологов бензола и ароматических кетонов;
- 2) гидролизом тригалогенопроизводных и нитрилов.

Химические свойства кислот проявляются: в образовании солей с  $\text{NaHCO}_3$ , с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , со щелочами; в реакции этерификации. Большое практическое применение имеют двухосновные фталевые кислоты  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , антралиловая  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}$  и салициловая  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  кислоты.

**Ароматические соединения с конденсированными бензольными кольцами.** Простейшими углеводородами с конденсированными бензольными кольцами являются нафталин, антрацен и фенантрен. Они проявляют как свойства ароматических (нитрование, сульфирование и др.), так и ненасыщенных соединений (окисление, гидрирование и др.).

**Гетероциклические соединения.** Наиболее распространенными и устойчивыми являются пяти- и шестизвенные гетероциклические соединения. Их различают по числу гетероатомов (O, N, S) в *кольце*. Пятизвенные гетероциклы, содержащие сопряженные двойные связи, относят к ароматическим углеводородам, например: пиррол, фуран, тиофен. Эти соединения более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Каждому гетероциклу присущи своеобразные свойства, отличающие его от бензола. Наиболее устойчив цикл тиофена (энергия сопряжения 116,7 кДж/моль); менее устойчивы пиррол (100 кДж/моль) и фуран (91,7 кДж/моль), что связано с различной электроотрицательностью гетероатомов (O, N, S).

Они образуют высокомолекулярные соединения — полинуклеотиды с молярной массой 50 000—40 000 000 а. е. м. Рибонуклеиновые кислоты (РНК) содержат углевод рибозу, дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и ди- или трифосфорную кислоту. ДНК представляют собой sdвоенные, параллельно расположенные друг относительно друга полимерные цепи. ДНК составляют основу структуры хромосом и участвуют в передаче наследственных признаков. РНК участвует в обмене веществ живых организмов, служат матрицами в синтезе белков.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как можно объяснить сильное падение температуры плавления и кипения при переходе от химического элемента с  $Z = 6$  к элементу с  $Z = 7$ ?
2. Укажите, какие ковалентные структуры соответствуют метану  $\text{CH}_4$ , хлороформу  $\text{CHCl}_3$ , оксиду углерода(II) и оксиду углерода(IV).
3. Опишите, как получают гомологи бензола.

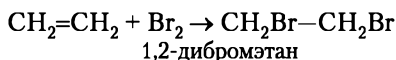
4. Что называют гомологической разностью?

5. Каков механизм алкилирования ароматических углеводов?

### Примеры решения задач

1. С помощью каких качественных реакций можно отличить этилен ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) от этана ( $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ )?

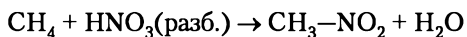
*Решение.* Этан относится к классу алканов, а этилен — алкенов. В молекулах алкенов, в том числе этилена, имеется реакционноспособная  $\pi$ -связь. Поэтому для них характерны реакции присоединения водорода, брома, хлора и т.д. по месту разрыва  $\pi$ -связи. Если через бромную воду пропустить этилен, то произойдет ее обесцвечивание, что может быть использовано для качественного обнаружения этого вещества. Протекающую при этом реакцию можно описать следующим уравнением:



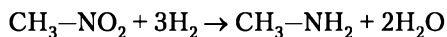
Для алканов, в том числе этана, реакции присоединения невозможны. Поэтому при действии этана на бромную воду этана ее обесцвечивания не произойдет.

2. Приведите уравнения реакций получения метиламина ( $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ ) исходя из метана  $\text{CH}_4$  через нитрометан  $\text{CH}_3-\text{NO}_2$ . Укажите условия реакций.

*Решение.* Нитрометан можно получить при действии разбавленной азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  на метан. Реакция описывается следующим уравнением:



Последующее гидрирование нитрометана в присутствии катализаторов (например, никель Ренея  $\text{Ni}_{\text{Ra}}$ , Pt, Pd) приводит к получению по условию задачи вещества — метиламина:



Никель Ренея готовят из сплава никеля с алюминием, выщелачиванием алюминия 10–15%-ным водным раствором  $\text{NaOH}$ . Реакция протекает с выделением атомарного водорода, который адсорбируется никелем (хранят катализатор под слоем воды, иначе атомарный водород реагирует с кислородом воздуха с возгоранием, реакция экзотермическая). Молекулярный водород восстанавливает нитрогруппу нитрометана до аминогруппы в присутствии катализатора.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите уравнение реакции полимеризации стирола ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Где используют полистирол?

2. Приведите уравнения реакций полимеризации мономеров винилхлорида ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) и стирола ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле винилхлорида?

3. В чем состоит отличие химических свойств фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) от химических свойств этанола ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ ) и уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )?

4. Хлорированием при нормальных условиях 315 л бутана ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) получено 92,5 г хлорбутана ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ). Рассчитайте процент выхода продукта реакции от теоретического значения.

5. Сколько всего  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в каждой из следующих молекул: этан ( $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ), пропилен ( $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), пропин ( $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ )? Укажите типы гибридизации

валентных орбиталей каждого атома углерода в этих соединениях. Приведите уравнение полимеризации пропилена до полипропилена.

6. Укажите тип гибридизации валентных орбиталей атома углерода в молекулах: метана ( $\text{CH}_4$ ), этилена ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) и ацетилена ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ). Приведите уравнение реакции промышленного метода получения ацетилена из метана.

7. Какие типы химических реакций характерны для алканов и алкенов? Приведите соответствующие примеры.

8. Сформулируйте понятия: мономер, высокомолекулярное соединение и пластмасса. Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле мономера  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , используемого в производстве фторопластов? Укажите тип гибридизации валентных орбиталей атомов углерода в этом соединении и напишите уравнение реакции его полимеризации.

9. Напишите уравнения реакций крекинга *n*-пентана ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). Какая химическая связь легче расщепляется —  $\text{C}-\text{C}$  или  $\text{C}-\text{H}$ ?

10. Для синтеза каких важнейших органических веществ используется в качестве исходного сырья бензол? Приведите несколько примеров и напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Найдите объем хлора ( $\text{Cl}_2$ ), необходимый при нормальных условиях для получения из метана ( $\text{CH}_4$ ) 16,3 г хлорметана ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).

12. Какой объем ацетилена ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ) при нормальных условиях можно получить из 130 кг карбида кальция ( $\text{CaC}_2$ ), имеющего чистоту 80%?

13. Какое количество уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) необходимо для получения 70,4 г этилацетата ( $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) при 80%-ном практическом выходе реакции от теоретического значения?

14. Напишите уравнение реакции нитрования глицерина ( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Назовите продукт реакции. К какому классу органических соединений он относится?

15. Приведите уравнения реакций получения метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), исходя из синтез-газов составов:  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  и  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

16. Составьте схемы полимеризации этилена, винилхлорида, винилфторида, стирола  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ , 1,3-бутадиена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , изопрена  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  и хлоропрена  $\text{CH}_2=\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Каковы типы гибридизации электронных орбиталей атомов углерода, сколько  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей имеют исходные мономеры? Где полимеры применяют?

17. Напишите уравнение реакции поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Стабилен ли продукт реакции в атмосферных условиях? В каких структурах органического происхождения имеется полиамидная составляющая? Какие полимеры прочнее: полученные по механизму полимеризации или поликонденсации? Почему?



## Сводная таблица ответов на вопросы тестов

Глава	Номера вопросов и правильные ответы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	3	2	2	3	1	5	2	4	2	4
3	4	5	1	4	4	5	4	5	5	3
4	3	4	2	5	2	1	3	4	5	3
5	1	2	1	1	3	3	5	5	3	1
6	2	1	3	3	1	1	2	3	4	2
7	5	4	1	1	3	3	3	3	2	3
8	2	2	5	1	2	3	4	1	3	1
10	4	1	3	3	5	1	3	4	2	4
11	3	1	3	3	2	3	1	4	5	1
12	5	1	5	2	5	2	2	3	3	5
13	1	5	1	5	5	2	4	4	4	3
14	3	4	2	4	5	3	5	4	1	2
15	1	5	4	4	3	3	1	5	3	4
16	5	2	1	1	2	4	3	1	5	4
17	3	2	4	4	4	5	5	2	3	1
18	1	2	4	3	4	1	4	3	1	4
19	4	1	2	2	3	5	1	1	4	3
20	2	3	1	1	3	1	1	2	3	3
21	3	5	3	5	1	1	2	4	2	2
22	2	4	2	3	5	3	4	5	1	5
23	5	4	1	4	3	1	4	4	1	1
24	4	2	2	1	5	5	3	3	2	3
25	2	4	5	4	5	3	5	4	5	2
26	2	4	4	1	1	3	4	4	3	2

## Литература

1. *Бабкина, С. С.* Задачник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина, И. В. Росин, Л. Д. Томина [и др.]. — М. : Юрайт, 2014.
2. *Бабкина, С. С.* Лабораторный практикум по общей и неорганической химии с примерами поверочных вопросов и тестами : учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина, И. В. Росин, Л. Д. Томина [и др.]. — М. : Юрайт, 2013.
3. *Горбунов, А. И.* Теоретические основы общей химии / А. И. Горбунов, А. А. Гуров, Г. Г. Филиппов, В. Н. Шаповал. — М. : изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001—2011.
4. *Гуров, А. А.* Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. — М. : изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004—2011.
5. *Елфимов, В. И.* Общая химия / В. И. Елфимов, А. И. Бережной. — М. : Высшая школа, 2010.
6. *Каблуков, И. А.* Основные начала неорганической химии / И. А. Каблуков. — 13-е изд., перераб. и доп. — М. : ОНТИ, 1936.
7. *Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 2012.
8. *Карапетьянц, М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. — М. : Химия, 2011.
9. *Латимер, В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах : пер. с англ. / В. М. Латимер. — М. : Иностранная литература, 1954.
10. *Менделеев, Д. И.* Основы химии. Т. 1, 2 / Д. И. Менделеев. — 9-е изд., просмотр. и доп. — М. ; Л. : Гос. изд. РСФСР, 1929.
11. *Росин, И. В.* Мультимедийный учебник по химии / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : МГОУ, 2008.
12. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс : учебник для бакалавров и специалистов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Юрайт, 2012.
13. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс. В 3 т : учебник для бакалавров и специалистов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Юрайт, 2014.
14. *Смит, А.* Введение в неорганическую химию : вып. 2, пер. с англ. / А. Смит. — М. ; Л. : Гос. изд. РСФСР, 1929.
15. *Соловьев, С. Н.* Начала химии. Химия элементов и их соединений. Ч. I / С. Н. Соловьев. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011.
16. *Соловьев, С. Н.* Начала химии. Элементы строения вещества : конспект лекций, задачи и упражнения / С. Н. Соловьев. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011.
17. *Турьян, Я. И.* Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. — М. : Химия, 1989.
18. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии. Т. 1, 2 / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002.
19. Химическая энциклопедия. Т. 1—5. — М. : Большая Российская энциклопедия, 1997—2011.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Росин Игорь Владимирович,  
Томина Людмила Дмитриевна,  
Соловьев Сергей Николаевич**

## **ХИМИЯ. УЧЕБНИК И ЗАДАЧНИК**

*Для вузов*

Формат 70×100 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 32,59

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)