

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

А. Б. Никольский, А. В. Суворов

ХИМИЯ

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

2-е издание



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УМО ВО рекомендует

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. Б. Никольский, А. В. Суворов

ХИМИЯ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ
ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, переработанное и дополненное

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

**Книга доступна
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2020



УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Н64

Автор:

Никольский Алексей Борисович — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, почетный профессор Санкт-Петербургского государственного университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;

Суворов Андрей Владимирович — доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации.

Рецензенты:

Беляев А. Н. — профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института;

Блинов Л. Н. — профессор кафедры неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Никольский, А. Б.

Н64

Химия : учебник и практикум для вузов / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 507 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-03930-6

Теоретический и фактический материал изложен в книге на основе общехимической логики — периодического закона, электронной теории строения вещества, общих принципов химической термодинамики и кинетики. При рассмотрении свойств элементов широко использованы системный подход и логика применения общехимических закономерностей. Каждая глава учебника заканчивается набором оригинальных вопросов и задач. Последние главы учебника примечательны тем, что в них показаны методы получения сведений о строении вещества. Специальный раздел посвящен роли химии в промышленности и экологии. Логичность и популярность изложения, доступность иллюстраций способствуют активному усвоению материала и развитию научного мышления.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям, а также для преподавателей вузов и учителей школ.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

ISBN 978-5-534-03930-6

© Никольский А. Б., Суворов А. В., 2015
© ООО «Издательство Юрайт», 2020



Оглавление

Предисловие.....	11
------------------	----

Раздел I СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 1. Атомно-молекулярная теория	15
1.1. Основные определения.....	15
1.2. Моль	17
1.3. Законы стехиометрии.....	18
1.4. Язык химии	20
<i>Резюме</i>	<i>21</i>
<i>Практикум</i>	<i>21</i>
Глава 2. Строение атома	23
2.1. Ядро и электроны	23
2.2. Атомный номер элемента. Изотопы.....	24
2.3. Ядерная модель атома	26
2.4. Волновые свойства электрона.....	27
2.5. Квантово-механическая модель атома	28
2.6. Одноэлектронный атом. Квантовые числа.....	29
2.7. Многоэлектронные атомы	34
2.8. Электронная конфигурация атома.....	34
2.9. Электроотрицательность	39
<i>Резюме</i>	<i>39</i>
<i>Практикум</i>	<i>40</i>
Глава 3. Химическая связь.....	41
3.1. Энергия химической связи.....	41
3.2. Природа химической связи	42
3.3. Типы химических связей	43
3.4. Метод молекулярных орбиталей	44
3.5. Метод валентных связей	50
3.6. Химическая связь в многоатомных молекулах.....	54
3.7. Донорно-акцепторная связь.....	57
3.8. Координационные соединения	59
3.9. Координационная теория	59
3.10. Номенклатура комплексных соединений.....	61
<i>Резюме</i>	<i>62</i>
<i>Практикум</i>	<i>62</i>

Раздел II ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Глава 4. Что такое химическая система	67
4.1. Основные понятия и определения	67
4.2. Гомогенные и гетерогенные системы	69
4.3. Условия существования систем	70
4.4. Фазовые равновесия веществ	70
<i>Резюме</i>	72
<i>Практикум</i>	72
Глава 5. Газовые системы	73
5.1. Газовые законы. Идеальный газ	73
5.2. Идеальная смесь газов	74
5.3. Реальные газы	75
5.4. Определение молекулярных масс газов	76
5.5. Химические реакции в газовой фазе	77
<i>Резюме</i>	77
<i>Практикум</i>	78
Глава 6. Твердые системы.....	80
6.1. Твердое агрегатное состояние	80
6.2. Кристаллическое состояние вещества	81
6.3. Химические связи в кристаллах	84
6.4. Электронное строение кристаллов	86
6.5. Общие свойства кристаллов. Изоморфизм. Твердые растворы	89
6.6. Реальные кристаллы. Твердые фазы переменного состава	90
6.7. Аморфные тела и стекла	91
6.8. Твердофазные химические реакции	92
<i>Резюме</i>	92
<i>Практикум</i>	93
Глава 7. Жидкие системы	94
7.1. Область жидкого состояния	94
7.2. Жидкие растворы	96
7.3. Растворение и растворимость	97
7.4. Общие свойства растворов	99
7.5. Особенности химических реакций в жидких системах	103
<i>Резюме</i>	103
<i>Практикум</i>	103
Глава 8. Дисперсные системы	106
8.1. Коллоидное состояние вещества	106
8.2. Поверхностный слой и поверхностные явления	108
8.3. Двойной электрический слой и электрокинетические явления	113
8.4. Устойчивость дисперсных систем	114
<i>Резюме</i>	116
<i>Практикум</i>	116

Раздел III УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Глава 9. Химические превращения и их характеристики	121
9.1. Классификация химических реакций	121



9.2. Окислительно-восстановительные и обменные реакции	123
9.3. Условия протекания реакций	126
9.4. Термодинамические и кинетические характеристики реакции	127
<i>Резюме</i>	128
<i>Практикум</i>	128
Глава 10. Термодинамический подход к химическим реакциям	130
10.1. Основные понятия и определения химической термодинамики	130
10.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия	132
10.3. Термохимия. Закон Гесса.....	133
10.4. Второе и третье начала термодинамики. Энтропия	137
10.5. Энергия Гиббса и направление химического процесса.....	140
<i>Резюме</i>	142
<i>Практикум</i>	142
Глава 11. Кинетика и механизмы химических реакций.....	144
11.1. Понятие о скорости и механизме химической реакции.....	144
11.2. Влияние температуры на скорость реакций. Энергия активации.....	147
11.3. Роль симметрии орбиталей при столкновении реагентов	149
11.4. Определение механизмов реакций	150
11.5. Цепные реакции.....	153
11.6. Реакции в растворах.....	154
11.7. Гетерогенные реакции	155
11.8. Катализ.....	156
11.9. Гомогенный катализ.....	157
11.10. Гетерогенный катализ	159
11.11. Влияние света на скорость реакций. Фотохимия	160
<i>Резюме</i>	162
<i>Практикум</i>	162
Глава 12. Химическое равновесие.....	164
12.1. Обратимые и необратимые химические реакции.....	164
12.2. Химическое равновесие. Кинетический подход	166
12.3. Химическое равновесие. Термодинамический подход.....	168
12.4. Константа химического равновесия	170
12.5. Смещение химического равновесия.....	173
<i>Резюме</i>	176
<i>Практикум</i>	176

Раздел IV РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 13. Общие свойства растворов электролитов.....	181
13.1. Электролиты и электролиз	181
13.2. Теория электролитической диссоциации.....	183
13.3. Константа диссоциации	184
13.4. Гидратация ионов в растворе.....	185
<i>Резюме</i>	187
<i>Практикум</i>	187
Глава 14. Кислоты и основания	189
14.1. Теория кислот и оснований Аррениуса	189
14.2. Протонная теория кислот и оснований.....	190



14.3. Относительная сила кислот	191
14.4. Кислотные свойства аквакомплексов	192
14.5. Кислоты и основания Льюиса	193
14.6. Ионное произведение воды. Водородный показатель	194
14.7. Индикаторы	195
14.8. Реакции нейтрализации и гидролиза	195
<i>Резюме</i>	199
<i>Практикум</i>	200
Глава 15. Обменные реакции в растворах	201
15.1. Образование осадков. Произведение растворимости	201
15.2. Реакции с газовыделением	203
15.3. Комплексообразование. Константы устойчивости и нестойкости комплексов	204
15.4. Реакции обмена и комплексообразование	206
15.5. Растворимость и комплексообразование	206
<i>Резюме</i>	207
<i>Практикум</i>	207
Глава 16. Окислительно-восстановительные реакции	209
16.1. Окислители и восстановители	209
16.2. Уравнения окислительно-восстановительных реакций	210
16.3. Направление окислительно-восстановительных реакций	211
16.4. Сила окислителей и восстановителей. Стандартные восстановительные потенциалы	214
16.5. Продукты окислительно-восстановительных реакций	217
16.6. Участие растворителя в окислительно-восстановительной реакции	219
16.7. Электрохимические процессы	220
<i>Резюме</i>	226
<i>Практикум</i>	226
Раздел V	
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	
Глава 17. Содержание периодического закона	231
17.1. История открытия	231
17.2. Содержание периодического закона	233
17.3. Периодическая таблица	233
17.4. Исправление атомных масс	235
17.5. Предсказание новых элементов и их свойств	237
17.6. Строение атома и периодический закон	238
17.7. Изменения свойств элементов в группах и периодах	241
<i>Резюме</i>	243
<i>Практикум</i>	244
Глава 18. Химия s-элементов	245
18.1. Водород	245
18.2. Вода	248
18.3. Элементы 1-й группы. Натрий	249
18.4 Элементы 2-й группы. Кальций	250
<i>Резюме</i>	252
<i>Практикум</i>	252



Глава 19. Особенности химии <i>p</i>-элементов. Кислород	254
19.1. Общая характеристика <i>p</i> -элементов	254
19.2. Химические свойства кислорода	256
19.3. Оксиды	259
19.4. Пероксиды и супероксиды	260
19.5. Соединения кислорода в положительных степенях окисления	262
<i>Резюме</i>	262
<i>Практикум</i>	262
Глава 20. Химия хлора	264
20.1. Элемент и простое вещество	264
20.2. Хлороводород	265
20.3. Кислородные соединения хлора	266
20.4. Поведение соединений хлора в водных растворах	266
20.4. Общая характеристика элементов 17-й группы	270
<i>Резюме</i>	271
<i>Практикум</i>	271
Глава 21. Химия серы	273
21.1. Элемент и простое вещество	273
21.2. Сероводород	274
21.3. Оксиды серы	275
21.4. Кислоты серы	276
21.5. Галогениды серы	280
21.6. Общая характеристика элементов 16-й группы	280
<i>Резюме</i>	281
<i>Практикум</i>	282
Глава 22. Химия фосфора	283
22.1. Элемент и простое вещество	283
22.2. Фосфористый водород	285
22.3. Оксиды фосфора	286
22.4. Кислоты фосфора	287
22.5. Галогениды фосфора	289
22.6. Общая характеристика элементов 15-й группы	289
<i>Резюме</i>	291
<i>Практикум</i>	291
Глава 23. Химия азота	293
23.1. Элемент и простое вещество	293
23.2. Аммиак	294
23.3. Оксиды азота	298
23.4. Кислоты азота	301
23.5. Окислительно-восстановительные реакции соединений азота в растворах	303
23.6. Галогениды азота	306
<i>Резюме</i>	306
<i>Практикум</i>	306
Глава 24. Химия углерода	308
24.1. Элемент и простые вещества	308
24.2. Метан	310
24.3. Оксиды углерода	312



24.4. Кислоты углерода	314
24.5. Галогениды углерода.....	317
24.6. Циан и синильная кислота	317
24.7. Карбиды	318
<i>Резюме</i>	318
<i>Практикум</i>	318
Глава 25. Химия бора.....	320
25.1. Элемент и простое вещество	320
25.2. Соединения бора с водородом.....	321
25.3. Оксид бора и борная кислота	323
25.4. Галогениды бора	325
25.5. Нитрид бора	325
<i>Резюме</i>	326
<i>Практикум</i>	326
Глава 26. <i>p</i>-Металлы	327
26.1. Алюминий.....	327
26.2. Общая характеристика элементов 13-й группы.....	330
26.3. Олово и свинец	331
26.4. Висмут.....	333
26.5. Химия водных растворов соединений электронно-дефицитных элементов.....	334
<i>Резюме</i>	336
<i>Практикум</i>	336
Глава 27. Строение координационных соединений переходных элементов.....	338
27.1. Строение атомов <i>d</i> -элементов	338
27.2. Химическая связь в координационных соединениях	340
27.3. Комплексы сильного и слабого полей	342
27.4. Пространственная структура комплексов и роль поля лигандов.....	344
27.5. Изомерия комплексных соединений	345
<i>Резюме</i>	347
<i>Практикум</i>	347
Глава 28. Химия 3<i>d</i>-элементов.....	349
28.1. Титан.....	349
28.2. Хром.....	352
28.3. Марганец	355
28.4. Железо.....	358
28.5. Медь	363
28.6. Общая характеристика элементов первого переходного ряда.....	365
<i>Резюме</i>	368
<i>Практикум</i>	368
Глава 29. Химия 4<i>d</i>- и 5<i>d</i>-элементов.....	370
29.1. Общая характеристика элементов второго и третьего переходных рядов.....	370
29.2. Металл-кластеры.....	373
29.3. Полиядерные соединения. Изо- и гетерополианионы	374
29.4. Металлокомплексный катализ.....	375
<i>Резюме</i>	378
<i>Практикум</i>	378



Глава 30. Химия f-элементов	379
30.1. Лантаноиды	379
30.2. Actinoids	383
30.3. Химия радиоактивных элементов.....	387
<i>Резюме.....</i>	<i>393</i>
<i>Практикум</i>	<i>393</i>

Раздел VI ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 31. Углеводороды.....	398
31.1. Предельные углеводороды.....	398
31.2. Свойства предельных углеводородов	401
31.3. Непредельные углеводороды	402
31.4. Циклические углеводороды	406
31.5. Ароматические углеводороды	406
<i>Резюме.....</i>	<i>409</i>
<i>Практикум</i>	<i>410</i>

Глава 32. Галогенопроизводные	411
<i>Резюме.....</i>	<i>412</i>
<i>Практикум</i>	<i>412</i>

Глава 33. Кислородсодержащие соединения	414
33.1. Спирты и фенолы.....	414
33.2. Простые эфиры	418
33.3. Альдегиды и кетоны	419
33.4. Карбоновые кислоты.....	421
33.5. Сложные эфиры, жиры, масла.....	424
33.6. Углеводы	425
<i>Резюме.....</i>	<i>428</i>
<i>Практикум</i>	<i>428</i>

Глава 34. Азотсодержащие соединения.....	430
34.1. Амины.....	430
34.2. Аминокислоты, белки	432
<i>Резюме.....</i>	<i>435</i>
<i>Практикум</i>	<i>435</i>

Глава 35. Высокомолекулярные органические соединения	436
35.1. Реакции полимеризации.....	436
35.2. Реакции поликонденсации	440
<i>Резюме.....</i>	<i>441</i>
<i>Практикум</i>	<i>441</i>

Раздел VII ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

Глава 36. Химический анализ	445
36.1. Виды анализа	445
36.2. Чистота вещества	446
36.3. Отбор и подготовка проб.....	447
36.4. Разделение компонентов смеси	448

36.5. Первичные испытания и выбор схемы анализа	452
36.6. Неорганический качественный анализ	453
36.7. Количественный анализ	455
36.8. Инструментальные методы анализа.....	457
36.9. Идентификация органических соединений	460
<i>Резюме</i>	463
<i>Практикум</i>	463
Глава 37. Физико-химические методы исследования строения веществ	464
37.1. Спектроскопия	464
37.2. Инфракрасная спектроскопия.....	466
37.3. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия.....	467
37.4. Ядерный магнитный резонанс.....	469
37.5. Квантово-химические расчеты	471
<i>Резюме</i>	472
<i>Практикум</i>	473
 Раздел VIII ХИМИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭКОЛОГИИ 	
Глава 38. Основные принципы химических производств	477
38.1. Metallургия	478
38.2. Производство серной кислоты	482
38.3. Производство азотной кислоты	484
38.4. Производство гидроксида натрия и хлора.....	485
38.5. Проблемы безотходных технологий.....	486
38.6. Промышленный органический синтез	487
<i>Резюме</i>	490
<i>Практикум</i>	490
Глава 39. Химия и экология.....	491
39.1. Химические проблемы экологии.....	491
39.2. Водочистка	493
39.3. Загрязнение атмосферы.....	495
39.4. Проблемы радиоэкологии.....	498
<i>Резюме</i>	500
<i>Практикум</i>	500
Литература	501
Ответы к задачам	502
Предметный указатель	504



Предисловие

Наш учебник предназначен для бакалавров естественнонаучных направлений и ставит своей целью помочь будущим бакалаврам решить сложнейшую задачу — за короткое время, всего за один учебный год, освоить огромный по объему, сложный и разнообразный материал современной химии.

Авторы считают необходимым подчеркнуть, что темпы развития современной науки, и химии в том числе, исключительно высоки: каждые десять лет объем научной информации возрастает в три-четыре раза. При этом основы любой науки в целом сохраняются. Именно понимание этих основ, а также внутренней логики конкретной науки необходимо в первую очередь будущему бакалавру, получающему базовое образование, с тем, чтобы в дальнейшем иметь возможность самостоятельно активно поддерживать свою информационно-научную форму в избранной области. Усвоить основы современной химии — это значит понять строение атомов и молекул на электронном уровне, а также принципы образования химических связей и законы, управляющие протеканием химических процессов, научиться применять все эти законы при обсуждении свойств конкретных химических соединений и химических реакций. Особую роль в химии играет периодический закон. Он является основой химической систематики, а потому надо научиться использовать его громадную предсказательную силу. Эти важнейшие представления открывают путь к пониманию проблем современной химической технологии, к сохранению окружающей среды и к решению многочисленных экологических задач.

Именно такой подход авторы использовали при создании данного учебника. В книге показаны основные направления современной химии, а также ее место в системе естественных наук, специальный раздел посвящен химии в промышленности и экологии. Теоретический и фактический материал изложен на основе общехимической логики — периодического закона, электронной теории строения вещества, общих принципов химической термодинамики и кинетики. При рассмотрении свойств элементов широко использованы системный подход и логика применения общехимических закономерностей. Все это должно обеспечить универсальность химического образования в рамках любых естественнонаучных направлений и дать возможность бакалавру самостоятельно усваивать и активно применять разнообразные современные и будущие достижения химии при решении конкретных производственных проблем.

Авторы советуют читателю при работе с учебником прежде всего внимательно ознакомиться с оглавлением книги: это даст гораздо более ясное представление о том, что такое химия и какими вопросами она занимается, чем любое пространное введение. Точно так же, начиная изучение любой отдельной главы, сначала бегло просмотрите ее, обращая внимание на заголовки параграфов, рисунки и таблицы. В каждой главе приведено несколько



ко конкретных примеров, контрольных вопросов и задач. Авторы рекомендуют читателю обратить особое внимание на данный материал, серьезный анализ которого исключительно полезен для активного усвоения всего материала учебника. Конечно, профессиональные интересы наших читателей будут весьма разнообразны, а это значит, что для конкретного читателя одни главы окажутся более полезными, а другие — менее. И все же авторы рекомендуют прочитать и эти, на первый взгляд не столь важные разделы, так как это необходимо для более широкого понимания всей картины современной химии. Мы надеемся, что, владея таким пониманием, наши читатели смогут самостоятельно читать и анализировать конкретные научные статьи в интересующей их области и с пользой применять полученные результаты обзоров в своей работе.

Изучив материал, изложенный в учебнике, обучающийся должен:

знать

- основы строения вещества;
- характеристики химических систем;
- законы, определяющие возможность и направление химических реакций;
- свойства растворов электролитов;
- периодический закон и его представление в форме периодической системы;
- свойства наиболее важных элементов;
- основы химии органических веществ;
- способы идентификации веществ;
- роль химических процессов в промышленности и экологии;

уметь

- определить и объяснить характер химических связей в данном соединении;
- предсказать и написать уравнение реакции между заданными веществами в указанных условиях;
- охарактеризовать состояние и поведение вещества в водном растворе;
- предложить и обосновать способы синтеза и анализа заданного вещества;

владеть

- методами вычисления количеств и масс реагирующих веществ;
- методами вычисления термодинамических и кинетических характеристик реакций при различных условиях;
- основами химии координационных соединений.

Авторы будут благодарны за любые замечания и предложения, направленные на улучшение данного учебника.



Раздел I

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА





Глава 1

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

Изучив материал, изложенный в главе 1, обучающийся должен:

знать

- определения важнейших химических понятий;
- единицы количества вещества, употребляемые в химической науке и практике;
- законы стехиометрии;

уметь

• находить число частиц в заданной навеске вещества, если известно количество данного вещества в молях;

- массу частиц в известном количестве вещества, используя трактовку моля;

владеть

- языком химии;
 - номенклатурой кислот, оснований, солей.
-

1.1. Основные определения

По философским представлениям, окружающий нас мир — природа — это различные формы движущейся материи. Материя может существовать в виде элементарных частиц, имеющих массу покоя, и полей, лишенных массы покоя. Взаимодействуя друг с другом, элементарные частицы образуют более сложные системы — атомы, которые, соединяясь между собой, формируют различные вещества. Различие веществ обусловлено внутренним строением: видом и числом атомов, входящих в состав вещества, их взаимным расположением и характером связи между ними.

При изменении условий — нагревании, освещении, ударе — могут происходить превращения одних веществ в другие — самопроизвольные или в результате взаимодействия нескольких веществ.

-
- **Химия** — область естествознания, наука о веществах и об их превращениях.
-

Современная химия сформировалась во второй половине XIX в., когда Д. И. Менделеевым был открыт периодический закон, А. М. Бутлеровым разработана теория химического строения, А. Вернером создана координационная теория, т.е. в то время, когда были открыты принципы внутреннего строения вещества. В химии термином «строение» обозначается широкий круг понятий, в основу которых положены представления об атомах как носителях химических свойств элементов и молекулах как носителях химических свойств различных веществ.



-
- **Атом** — наименьшая химически неделимая частица вещества.
Вид атома определяется зарядом его ядра.
Химическим элементом называется совокупность атомов одного вида.
-

Все химические элементы объединены периодическим законом и периодической системой. Заряд ядра атома элемента совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе.

Атомы одного элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, могут отличаться по массе. Такие атомы называются изотопами. Если нужно указать характеристики изотопа, то порядковый номер элемента записывают слева внизу, а массу изотопа — слева сверху от обозначения элемента. Например: ${}^1_1\text{H}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{235}_{92}\text{U}$.

В качестве относительной атомной единицы массы в науке принята $1/12$ массы атома изотопа ${}^{12}\text{C}$ (атомная единица массы — а.е.м.) (рис. 1.1).

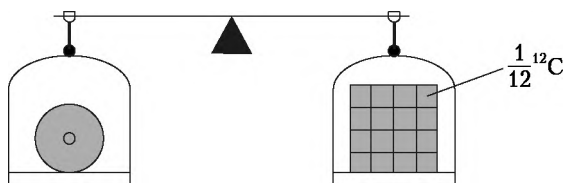


Рис. 1.1. При сравнении масс атомов, молекул, ионов в качестве единицы массы принята $1/12$ массы изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$.

Например, масса атома кислорода равна 16 таким единицам (а.е.м.)

-
- **Относительной атомной массой (A_r)** элемента называется отношение средней массы атомов его природного изотопного состава к $1/12$ массы изотопа ${}^{12}\text{C}$.
-

При обычных условиях, характерных для планеты Земля, атомы не способны к самостоятельному существованию (за исключением атомов шести благородных газов).

Взаимодействуя друг с другом, атомы образуют различные вещества, большинство которых состоит из молекул (рис. 1.2).

-
- **Молекула** — это способная к самостоятельному существованию наименьшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.
-

Одной из главных характеристик молекулы является ее масса. Обычно используется относительная молекулярная масса, которая рассчитывается как сумма атомных масс элементов, образующих молекулу.

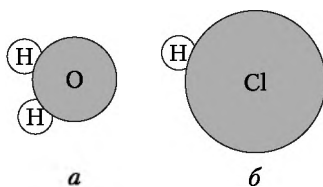


Рис. 1.2. Схематическое изображение молекул воды и хлороводорода:

$a - \text{H}_2\text{O}$; $b - \text{HCl}$



-
- **Относительной молекулярной массой (M_r)** вещества называется отношение средней массы молекул его природного изотопного состава к $1/12$ массы изотопа ^{12}C .
-

Многие твердые неорганические вещества — оксиды, соли, минералы — относятся к немолекулярным структурам. Их состав отражается простейшей формулой, и тогда определяют «формульную массу». Следует отметить, что в химии вместо термина «формульная масса», как правило, используется термин «молекулярная масса».

1.2. Моль

Введение атомной единицы массы сопровождалось выяснением соотношения между а.е.м. и единицей массы, принятой в системе единиц. Постановка проблемы относится к концу XIX в., когда единицей массы был грамм, а в качестве а.е.м. была принята масса атома водорода. Для определения соотношения единиц следовало найти число атомов водорода, имеющих суммарную массу 1 г. Это число было определено различными методами и получило название числа Авогадро (оно обозначается N_0 или N_A). Число Авогадро, представляющее отношение 1 г к массе относительной углеродной единицы $1/12$ ^{12}C , стало одной из важнейших универсальных постоянных. В настоящее время в СИ *число Авогадро принято равным $6,0229 \cdot 10^{23}$* . Для практических расчетов его обычно округляют до $6 \cdot 10^{23}$.

Число любых частиц, равное числу Авогадро, получило название *моль* (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Один моль воды, т.е. $6,0229 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O , имеет массу 18,0153 г и при 20°C занимает объем 18,0472 мл. Или иначе: в 18,0153 г жидкой воды содержится $6,0229 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O , т.е. 1 моль воды

Любая порция вещества характеризуется массой вещества — m , объемом вещества — V и количеством вещества — n . При расчетах в химии принято использовать следующие единицы: единица массы — грамм (г), единица объема — литр¹ (л), единица количества — моль (моль).

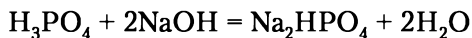
-
- **Моль** — количество вещества, содержащее столько частиц (формульных единиц: атомов, молекул, ионов, условных частей молекул, электронов, фотонов и т.д.), сколько атомов содержится в 12 г (точно) изотопа углерода ^{12}C .
-

¹ Литр — внесистемная единица, практически равная $10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ дм}^3$.

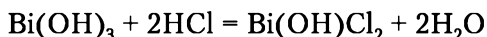
Во многих случаях удобно считать, что в реакцию вступает не вся частица, а только определенная ее доля. Эта доля получила название эквивалента.

- **Эквивалент** — реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях или быть каким-либо другим образом эквивалентна им.

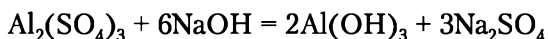
Единицей количества вещества эквивалента является моль. Например, серная кислота H_2SO_4 имеет два атома водорода, способных переходить в раствор в виде ионов или замещаться на металл. Следовательно, в 1 моле H_2SO_4 содержится 2 моля ее эквивалентов или эквивалент H_2SO_4 равен $1/2$ моля. В кислотно-основных реакциях эквивалент кислоты равен $1/n_{\text{H}}$ моля, где n_{H} — число атомов водорода кислоты, участвующих в данной реакции; эквивалент основания равен $1/n_{\text{OH}}$ моля, где n_{OH} — число гидроксидных групп, участвующих в реакции; эквивалент соли равен $1/(n_{\text{K}} \cdot z_{\text{K}}) = -1/(n_{\text{A}} \cdot z_{\text{A}})$ моля, где n_{K} и n_{A} — числа катионов и анионов, а z_{K} и z_{A} — заряды катиона и аниона. Например, в реакциях



$$\text{экв } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1/2 \text{ моля } \text{H}_3\text{PO}_4$$



$$\text{экв } \text{Bi}(\text{OH})_3 = 1/2 \text{ моля } \text{Bi}(\text{OH})_3$$



$$\text{экв } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1/6 \text{ моля } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент вещества равен $1/n_e$ моля, где n_e — число электронов, отдаваемых восстановителем, или принимаемых окислителем (см. параграф 9.2).

Связь между количеством вещества и его массой передается понятием молярной массы.

- **Молярная масса** — масса 1 моля вещества, выраженная в граммах и численно равная его молекулярной массе.

Единица молярной массы — г/моль. Совершенно аналогично определяется эквивалентная масса.

1.3. Законы стехиометрии

Атомно-молекулярная теория определила не только круг основных понятий, но и ряд важных законов. Правда, необходимо отметить, что все представления этой теории были сформулированы по отношению к веществам, имеющим молекулярное строение. В настоящее время известно громадное число веществ немолекулярного строения. Это, как правило, твердые тугоплавкие неорганические вещества, к которым законы стехиометрии либо вообще не применимы, либо применимы только как существенно приближенные. Но все-таки подавляющее большинство известных человечеству



веществ состоит из молекул, и поэтому законы стехиометрии¹ до сих пор сохраняют свое значение.

Закон постоянства состава

Каждое химическое соединение имеет один и тот же постоянный состав независимо от того, каким способом оно получено.

Этот закон был сформулирован в результате многолетнего (1801—1808) научного спора французских химиков Ж. Пруста и К. Бертолле. Сейчас мы знаем, что химический состав твердых веществ даже, казалось бы, таких простых, как оксиды железа, существенно меняется в зависимости от способа получения. В то же время, молекулярные соединения строго подчиняются этому закону.

Закон Дальтона или закон кратных отношений

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

Например, массовые доли азота и кислорода в оксидах азота составляют

N	0,637	0,467	0,368	0,304	0,259
O	0,363	0,533	0,632	0,696	0,741

Определим, какие массы кислорода приходятся на одну и ту же массу азота, например на 0,304 г. Получаем соответственно

0,173	0,347	0,522	0,696	0,870
-------	-------	-------	-------	-------

Эти массы относятся друг к другу как

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

Сразу же подчеркнем, что эти числа передают массовые, а не атомные соотношения элементов.

Объемы реагирующих газов подчиняются **закону объемных отношений**, установленному Ж. Гей-Люссаком.

Объемы газов, вступающих в реакцию, относятся друг к другу, а также к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Например, один объем кислорода реагирует с двумя объемами водорода, образуя два объема водяного пара (рис. 1.4).

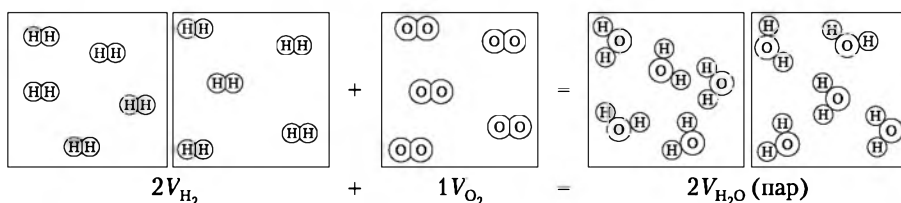


Рис. 1.4. Если все измерения проведены при одинаковых условиях, то два объема водорода реагируют с одним объемом кислорода, образуя два объема водяного пара

¹ Стехиометрия (от греч. *stoicheîon* — элемент; *metrêō* — измеряю) — количественные соотношения между элементами в соединениях.

1.4. Язык химии

В заключение этой главы немного о языке химии. Наука использует громадное число специальных терминов, символов, формул, причем в разных областях науки одни и те же символы и термины имеют подчас совершенно разное значение. Язык химии в основном сложился в середине XIX в. В настоящее время стандартизацией языка химии занимается Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), правила которого являются общими во всем мире.

Символы и названия химических элементов приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Формой существования элементов являются простые вещества.

-
- **Простые вещества** — вещества, образованные одним элементом.
-

Простые вещества имеют формулы и названия такие же, как у соответствующих им элементов: Са — кальций, Вг₂ — бром.

Некоторые элементы образуют несколько простых веществ — аллотропных модификаций. Так, углерод существует в виде графита, алмаза, карбинов, фуллеренов. Сера образует молекулы S₈ — октасера, S₆ — гексасера, S₂ — дисера. Кислород существует в виде молекул O₂ — диоксиген или просто кислород и O₃ — триоксиген или озон.

-
- **Бинарные соединения** — вещества, состоящие из химически связанных атомов двух элементов.
-

При записи формул бинарных соединений на первое место ставится более электроположительный элемент, на второе — более электроотрицательный (см. параграф 2.9). Например: NaCl, CuO, SF₆. Название вещества составляется из корня второго элемента и окончания *-ид*. Название первого элемента указывается в родительном падеже, и римской цифрой обозначается его степень окисления: хлорид натрия, оксид меди(II), фторид серы(VI).

Из более сложных соединений остановимся на трех наиболее важных классах: кислотах, основаниях и солях (см. параграф 14.1). В систематической номенклатуре кислоты рассматриваются как соединения водорода, и составляется название аниона. Для этого к латинскому корню названия кислотообразующего элемента добавляется суффикс *-ат*, степень окисления этого элемента указывается в конце римской цифрой в скобках. Число атомов кислорода указывается числовой приставкой. Например, H₂SO₄ — тетраоксосульфат(VI) водорода; HClO₃ — триоксохлорат(V) водорода; H₅IO₆ — гексаоксоиодат(VII) водорода.

В названиях солей слово «водорода» заменяется на название металла: Na₂SO₄ — тетраоксосульфат(VI) натрия; Ba(ClO₃)₂ — триоксохлорат(V) бария; K₃H₂IO₆ — гексаоксоиодат(VII) диводорода-трикалия.

Для наиболее распространенных кислот в русской химической литературе сохраняются их традиционные названия: H₂SO₄ — серная кислота, HNO₃ — азотная кислота, HCl — соляная кислота и т.д.

Основания рассматриваются как псевдобинарные соединения, образованные атомом металла и гидроксидной группой. NaOH — гидроксид на-



трия; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа(III); $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия, а $\text{AlO}/(\text{OH})$ — оксид/гидроксид алюминия.

Резюме

В гл. 1 вы знакомитесь с основными химическими определениями — атома, молекулы, вещества. По отношению к веществу в химии и смежных областях применяется два понятия: масса и количество вещества. При обсуждении химических проблем масса вещества измеряется, как правило, в граммах, а количество — в молях. В дальнейшем изложении молярные соотношения веществ, молярные концентрации растворов и газов будут широко использоваться, и нужно уметь свободно оперировать этими понятиями.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Слово «азот» может означать элемент, атом, простое вещество — в чем различие этих понятий? Приведите примеры трех случаев использования слова «азот».
2. Кристалл алмаза, размером с булавочную головку, имеет массу $3,5 \cdot 10^{-3}$ г. Определите: а) количество вещества в кристалле; б) сколько атомов в кристалле.
3. Эквивалент вещества — это какая-то часть моля этого вещества. Может ли масса эквивалента равняться массе моля? Быть больше массы моля? Быть меньше массы моля?

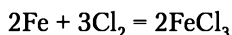
Аналитические задания

1. Масса одного атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Рассчитайте массу одного атома ^{14}N .
2. Атом состоит из ядра и электронов, но в определении в параграфе 1.1 он назван неделимой частицей вещества. Объясните, почему это так.

Пример решения задачи

Безводный трихлорид железа — хлорид железа(III) — получают в лаборатории, действуя хлором на железо. Найдите массу железа и объем хлора, необходимые для получения 0,01 моль FeCl_3 .

Решение. Уравнение химической реакции



показывает, что из 2 молей атомов железа и 3 молей молекул хлора получается 2 моля трихлорида железа.

Отсюда следует, что для получения 0,01 моля FeCl_3 нужно взять такое же (0,01 моля) количество железа и в полтора раза большее (0,015 моля) количество хлора.

Перейдем от чисел молей к массе железа и объему хлора. Масса железа определяется как доля n от массы 1 моля атомов железа, т.е. атомной массы, $m = n \cdot M$:

$$m(\text{Fe}) = 0,01 \text{ моль} \cdot 55,8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,558 \text{ г}.$$

Объем хлора определяется как доля от молярного объема газа при нормальных условиях ($V_M = 22,4 \text{ л/моль}$), $V = n \cdot V_M$:

$$V(\text{Cl}_2) = 0,015 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,336 \text{ л}.$$



Ответ. Для получения 0,01 моля FeCl_3 необходимо 0,558 г железа и 0,336 л хлора, измеренных при нормальных условиях (н.у.).

Задачи для самостоятельного решения

1. Какое количество (число молей) ZnCl_2 получится при действии избытка хлора на 2,7 г цинка?
2. Какой объем кислорода (н.у.) прореагирует с фосфором при получении 70,0 г P_4O_{10} ?
3. Мы привыкли оперировать объемами газов и не задумываемся об их массах. Вычислите массу воздуха ($M_{\text{ср}} = 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), находящегося в литровой колбе при н.у.
4. Найдите массу воды, образовавшейся в бомбе после взрыва смеси 10 мл водорода и 20 мл кислорода. В атмосфере какого газа будет находиться полученная вода?



Глава 2

СТРОЕНИЕ АТОМА

Изучив материал, изложенный в главе 2, обучающийся должен:

знать

- что такое атомный номер элемента, изотоп, ядерная и квантово-механическая модели атома, волновые свойства электрона, квантовые числа, одно- и многоэлектронные атомы;

- принцип Паули и правило Хунда;

- о причинах периодичности свойств химических элементов;

уметь

- записать электронную конфигурацию атома любого элемента периодической системы в основном состоянии;

- различать валентные и остовные электроны атома;

владеть

- представлениями о волновых свойствах электронов;

- представлениями об электроотрицательности как обобщенной характеристике элемента.

2.1. Ядро и электроны

В параграфе 1.1 мы отметили, что атомы представляют собой мельчайшие неделимые частицы вещества, с которыми имеет дело химия. Развитие естествознания на границе XIX—XX вв. показало, что помимо химических превращений существует целый ряд процессов, в которых атомы выступают как сложные объекты, состоящие из положительно заряженной части — ядра и отрицательно заряженных электронов, суммарный заряд которых в точности компенсирует заряд ядра. В результате работ английского физика Дж. Дж. Томсона и американского физика Р. С. Малликена было установлено, что электрон имеет массу $9,1 \cdot 10^{-29}$ г, или $1/1837$ массы атома водорода, и заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Основная масса атома сосредоточена в ядре, которое занимает очень малую часть.

Диаметр ядра порядка 10^{-12} см, он составляет лишь около 10^{-4} диаметра атома (рис. 2.1). Наглядно это соотношение размеров можно представить себе, если увеличить атом в 10^{11} раз: тогда ядро диаметром 1 мм разместится внутри атома диаметром 10 м.

На рисунке все сильно увеличено, и относительные размеры переданы неточно. При толщине фольги 0,1 мм (увеличение на рисунке примерно в 1000 раз) ядра на рисунке должны иметь диаметр 10^{-8} мм, а электронные оболочки — 10^{-4} мм. Относительное количество «прямых» попаданий в ядра тоже трудно правильно передать на рисунке, так как оно составляет лишь около 1: 8000.

Позднее было показано, что атомные ядра состоят из положительно заряженных частиц — протонов и незаряженных частиц — нейтронов.

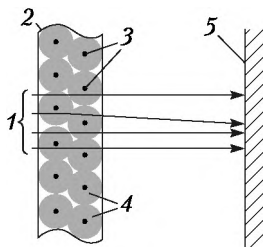


Рис. 2.1. Взаимодействие α -частиц с атомными ядрами:

1 — поток α -частиц; 2 — золотая фольга; 3 — ядра атомов золота; 4 — электронные оболочки атомов золота; 5 — флуоресцирующий экран

В табл. 2.1 приведены элементарные частицы, составляющие атом. Протон (ядро атома водорода) имеет заряд, равный заряду электрона, но со знаком «плюс», его масса практически равна массе нейтрона. Отметим, что в химии принято выражать заряды ионов в единицах заряда электрона с соответствующим знаком, например H^+ , Mg^{2+} , Cl^- .

Таблица 2.1

Элементарные частицы, составляющие атом

Частица	Масса		Заряд	
	кг	а.е.м.	Кл	а.е.м.
Протон	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,0073	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,0087	0	0
Электрон	$9,1 \cdot 10^{-29}$	0,0005	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1

Таким образом, число протонов в ядре определяет его заряд и порядковый номер, а сумма чисел протонов и нейтронов — округленную общую массу ядра в атомных единицах, или массовое число атома. Очевидно, что в электронейтральном атоме число протонов в атомном ядре равно числу электронов в электронной оболочке атома.

2.2. Атомный номер элемента. Изотопы

Порядковый номер элемента теперь принято называть его атомным номером и обозначать буквой Z . Атомный номер лежит в основе систематизации химических элементов и определяет их положение в периодической системе.

При определенном атомном номере, т.е. при определенном числе протонов, в ядре могут находиться разные числа нейтронов, поэтому могут существовать отличающиеся по массе разновидности атомов одного и того же элемента — **изотопы**.

Например, природный водород представляет собой смесь изотопов с массовыми числами 1 и 2 (они обозначаются 1H и 2H), а природный уран — это смесь $^{238}_{92}U$ (99,276%), $^{235}_{92}U$ (0,718%) и $^{234}_{92}U$ (0,0056%). В современной литературе также распространен термин «**нуклид**» — совокупность атомов с определенным зарядом ядра и массовым числом (суммой чисел протонов и нейтронов в ядре). Нуклиды обозначают названием элемента, к которому через дефис присоединяют значение массового числа (например, бор-11 или



уран-238), или символом элемента, рядом с которым слева сверху указано массовое число (^{11}B , ^{238}U).

В периодической таблице элементы расположены в порядке увеличения заряда ядра, а в отдельных клеточках таблицы принято приводить средневзвешенные (с учетом распространенности в природе различных изотопов) атомные массы, поэтому они часто сильно отличаются от целочисленных (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Элемент периодической таблицы

Определение точных значений масс атомов и разделение изотопов стало возможным в результате создания **масс-спектрометрии** — метода, основанного на воздействии магнитного поля на направление пучка заряженных частиц (рис. 2.3, а).

Газ вводится в вакуированный прибор через трубку (1) и подвергается ионизации потоком электронов из электронной пушки (2). Заряженные пластины (3) и (4) разгоняют поток полученных положительных ионов, который проходит через щель в пластине (4) и попадает в поле магнита (5), отклоняющее отдельные ионы в соответствии с отношением масса/заряд. За второй щель (6) расположен детектор (7), который регистрирует число частиц, прошедших через щель. Меняя напряженность магнитного поля, можно последовательно регистрировать относительное количество ионов с различной массой, получая масс-спектр.

На рис. 2.3, б приведен пример масс-спектра для системы титан — кислород. При температуре около 1700°C кристаллический TiO_2 подвергается следующему превращению: $\text{TiO}_2(\text{кр.}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{газ}) + \text{TiO}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ})$.

В масс-спектрометре молекулы газа переходят в ионы. Показана область масс-спектра, соответствующая ионам TiO^+ и TiO_2^+ . Отдельные полосы отвечают пяти изотопам титана с массой 46 (7,9%), 47 (7,3%), 48 (73,9%), 49 (5,5%), 50 (5,4%).

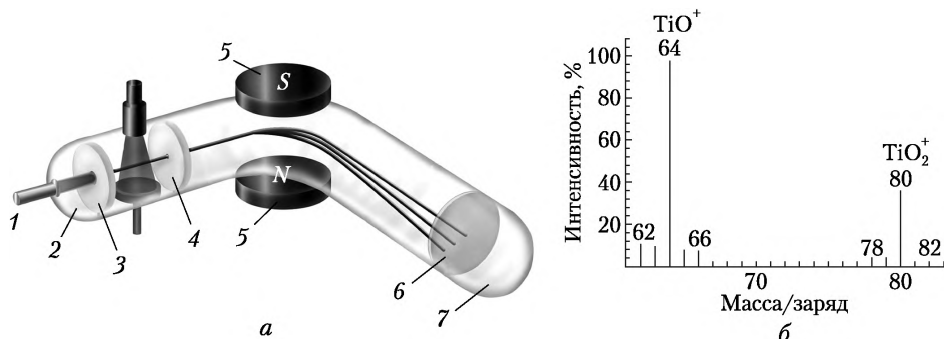


Рис. 2.3. Масс-спектрометрия:

а — масс-спектрометр; б — масс-спектр системы титан — кислород

2.3. Ядерная модель атома

Первая модель атома была предложена в начале XX в. Э. Резерфордом, новозеландцем, работавшим в Англии. Он предполагал, что электроны движутся с большой скоростью по круговым орбитам вокруг ядра, подобно планетам по отношению к Солнцу. По представлениям классической электромагнитной теории, в таком атоме электрон должен приближаться по спирали к ядру, непрерывно испуская энергию. Через короткое время электрон неизбежно должен упасть на ядро.

Это очевидное несоответствие фактам было не единственным недостатком модели Резерфорда: плавное изменение энергии электронов в атоме не согласовывалось с появившимися наблюдениями над спектрами атомов. Одним из достижений второй половины XIX в. была разработка **атомного спектрального анализа** — точного и чувствительного метода, сыгравшего важнейшую роль в открытии новых элементов и послужившего экспериментальной основой изучения строения атомов. Метод основан на испускании света свободными атомами, получающимися при сильном нагревании вещества; при этом атомы переходят из основного состояния с минимальной энергией в возбужденные состояния с более высокими энергиями. Переходя снова в основное состояние, атомы испускают свет.

Оказалось, что атомные спектры испускания состоят из отдельных линий, отвечающих только определенным (дискретным) длинам волн (рис. 2.4).

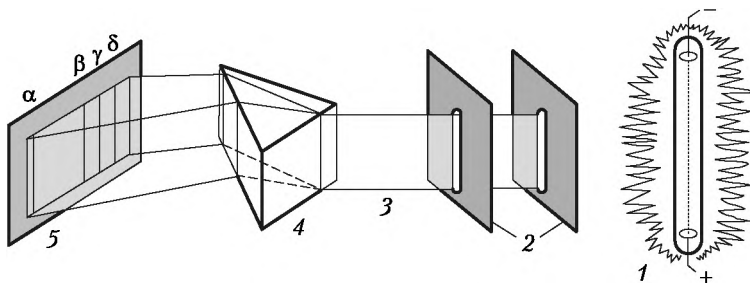


Рис. 2.4. Схема прибора для наблюдения спектра испускания атомарного водорода

Под действием источника высокого напряжения происходит разряд в трубке (1), наполненной водородом. За счет энергии разряда из молекул H_2 образуются возбужденные атомы, испускающие свет. Пластины со щелями (2) формируют узкий пучок света (3), падающий на призму (4), которая разлагает его на линии, обозначаемые α , β , γ и δ с длинами волн 656,3, 486,1, 436,0 и 410,2 нм, соответственно, регистрируемые фотопластинкой (5).

Чтобы объяснить линейчатый (дискретный) характер атомных спектров и устойчивость атомов, знаменитый датский физик Нильс Бор предложил **два постулата**, выходящие за рамки классической физики.

1. Из бесконечного числа орбит, возможных с точки зрения классической механики, допустимы («разрешены») лишь определенные орбиты, по которым электрон движется не излучая.
2. Частота поглощаемого или испускаемого атомом излучения при переходе из одного разрешенного состояния в другое определяется разностью энергий этих состояний.



При этом Бор опирался на идею Макса Планка о квантовании энергии. Планк установил, что, хотя свет, испускаемый раскаленным телом, кажется сплошным, световая энергия поглощается или излучается отдельными порциями — квантами $E = h\nu$, пропорциональными частоте (ν) светового электромагнитного колебания. Коэффициент пропорциональности $h = 0,6252 \cdot 10^{-34}$ Дж·с был назван **постоянной Планка**. Таким образом, в науку было введено понятие кванта света, или некоторого светового пакета — фотона, отражающее не только волновую, но и корпускулярную природу света.

Модель Бора позволила рассчитать точные значения энергии атома водорода и любых одноэлектронных ионов (He^+ , Li^{2+} и т.д.), но оказалась непригодной для объяснения наблюдаемых энергетических характеристик атомов с двумя и более электронами; главный же ее недостаток заключался в том, что она не давала логического обоснования природы квантования и устойчивости не меняющихся во времени (стационарных) состояний атома. Однако, несмотря на эти недостатки, сами идеи Бора о квантовании и стационарных состояниях легли в основу современного описания строения атома с позиций квантовой механики.

2.4. Волновые свойства электрона

Вскоре после 1920 г. был сделан следующий важный шаг в познании микромира: было установлено, что не только световые кванты (фотоны), но и любые микрочастицы, в том числе электроны, обладают двойственной природой — частицы как таковой и волны. В частности, удалось обнаружить дифракцию электронов на периодической решетке кристаллов и на молекулах газа. Частице с массой покоя m , движущейся со скоростью v , соответствует длина волны, которая может быть найдена из уравнения де Бройля:

$$mv = h/\lambda.$$

Например, электрону при скорости $3 \cdot 10^6$ м/с отвечает длина волны

$$\lambda = h/mv = 6,6 \cdot 10^{-34} / (9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^6) = 0,24 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0,24 \text{ нм},$$

сопоставимая с размерами атома. В то же время можно говорить и об импульсе и даже массе движущегося фотона, хотя, конечно, его масса покоя равна нулю. Это обстоятельство существенным образом влияет на характер информации, которую дает спектроскопия. При столкновении фотона с электроном меняются импульс фотона и частота света, тем самым давая экспериментатору информацию об импульсе электрона. Однако, поскольку импульсы фотона и электрона сопоставимы, то при этом меняется и импульс электрона, который надо определить. Ситуация в какой-то степени подобна попытке измерить скорость бегуна с помощью наблюдателя, который прыгает ему на плечи с разбега. Математически эти соображения описываются принципом неопределенности Гейзенберга, согласно которому возможность одновременного определения положения микрочастицы в пространстве и ее импульса ограничена постоянной Планка. Это, в частности означает, что если мы хотим определить с большой точностью энергию электрона в атоме, то мы не сможем столь же точно определить его положение по отношению к ядру.



2.5. Квантово-механическая модель атома

Представления о стационарных состояниях атома и двойственной природе электрона, а также требования принципа неопределенности были использованы австрийским физиком Эрвином Шредингером, который в 1926 г. предложил модель, описывающую электрон в атоме как своего рода стоячую волну, причем вместо точного положения электрона в пространстве рассматривалась вероятность его пребывания в определенном месте.

Для того чтобы представить себе электрон в виде трехмерной стоячей волны, остановимся сначала на более простой одномерной модели стоячей волны, в качестве которой можно взять струну, закрепленную на концах (рис. 2.5).

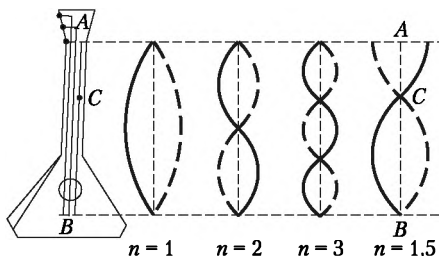


Рис. 2.5. Колебания струны — одномерного осциллятора

Струна может издавать звуки только определенных частот, так как на ее длине может уложиться лишь целое число (n) полувольт — это и есть квантование энергии колебаний струны. Для описания характера стоячих волн одномерной системы достаточно одного числа n , которое однозначно определяет длину волны и число узловых точек, в которых струна неподвижна, как и на закрепленных концах.

Для струны, закрепленной в точках A и B , возможны только колебания, при которых на ее длине AB укладывается целое число полувольт $n = 1, 2, 3, \dots$. Колебания с $n = 1,5$ становятся возможными, если прижать пальцем струну в точке C . Это изменит длину струны, и вновь реализуется случай с $n = 1$.

Моделью двумерной системы, испытывающей стационарные колебания, может служить круглая мембрана, закрепленная по периметру, например, в телефонной трубке. Здесь также возможны лишь определенные, квантованные колебания, для описания которых необходимы уже два числа.

Теперь очевидно, что для описания пространственного движения электрона в атоме как трехмерной стоячей волны (рис. 2.6) необходимы и достаточны три числа, получившие название квантовых чисел.

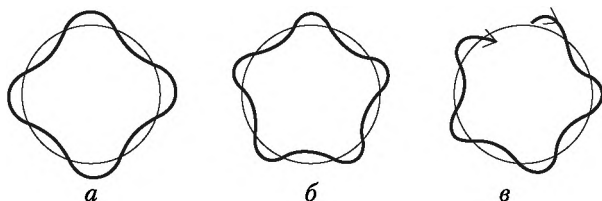


Рис. 2.6. Электрон как стоячая волна. Двумерный разрез трехмерных волн:

a — четыре волны на окружности; $б$ — пять волн на окружности;
 $в$ — на окружности не укладывается целое число волн

Квантово-механическое описание атома не требует никаких дополнительных постулатов, квантование энергии электрона естественным образом возникает из природы самого атома или так называемых граничных условий, которые сводятся к тому, что электрон не покидает атом и может двигаться с конечной скоростью.

На окружности укладывается целое число волн: a — четыре и b — пять, поэтому форма колебаний сохраняется во времени и образуется стоячая волна; c — на окружности не укладывается целое число волн — стоячая волна не образуется.

В волновой (или квантовой) механике электрон, как и любая микрочастица, описывается с помощью волновой функции. Эта зависимость определяется знаменитым уравнением Шредингера. Решением этого уравнения является волновая функция Ψ , которая соответствует разрешенной энергии электрона и описывает зависимость амплитуды стационарной волны, соответствующей электрону, от трех его пространственных координат. Квадрат волновой функции определяет вероятность пребывания электрона в некоторой пространственной области. Здесь мы как раз встречаемся со случаем точного знания энергии электрона и вероятностного описания его положения в пространстве. Во многих случаях удобно рассматривать электрон как размытое в пространстве облако отрицательного заряда. Плотность такого электронного облака в любой точке пропорциональна Ψ^2 . Модель электронного облака наглядно описывает распределения электронной плотности в пространстве, хотя она физически несовершенна, так как одноименно заряженные части облака должны отталкиваться друг от друга, вызывая его рассеивание. На самом же деле электрон не отталкивается «сам от себя». Это обстоятельство несколько ограничивает аналогию между электроном и облаком, но не мешает нам говорить об электронных облаках во всех случаях, когда мы не интересуемся деталями, связанными с их потенциальной энергией. Представлением об электронных облаках мы будем широко пользоваться в этой книге.

2.6. Одноэлектронный атом. Квантовые числа

В случае атома водорода и одноэлектронных ионов уравнения Шредингера может быть решено точно. Таким образом, может быть получен набор волновых функций электрона или атомных орбиталей (АО). Словом «орбиталь», в отличие от понятия «орбита», подчеркивается вероятностное описание электрона. Каждая АО зависит от трех пространственных координат электрона и характеризуется определенными значениями трех квантовых чисел n, l, m .

Для описания одноэлектронного атома, в котором электрон принимает участие в единственном взаимодействии — с ядром, обладающим сферически-симметричным электростатическим (кулоновским) полем, удобно использовать не декартову систему координат с переменными x, y, z , а сферическую (рис. 2.7) с переменными r, θ, φ . Для наших целей нет необходимости заниматься математической стороной решения сложного дифференциального уравнения Шредингера, однако для дальнейших химических выводов важно, что в сферических координатах возможно разделение переменных, и само его решение $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ приобретает более удобный для дальнейшего анализа вид:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.1)$$

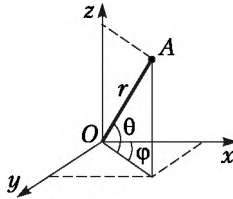


Рис. 2.7. Сферическая система координат

где $R_{nl}(r)$ — радиальная волновой функции, зависящая от единственной переменной r — расстояния электрон — ядро и характеризуемая только двумя квантовыми числами n и l ; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — угловая волновой функции, описывающая зависимость распределения электронной плотности от углов θ и φ , т.е. форму и ориентацию АО, и характеризуемая квантовыми числами l и m .

Рассмотрим последовательно физический смысл квантовых чисел n, l, m и характер различных АО.

Квантовое число n называется *главным* квантовым числом. Величина n определяет номер электронного слоя: чем меньше n , тем прочнее электрон связан с ядром и тем ближе, в среднем, он находится к ядру. Главное квантовое число может принимать целочисленные положительные значения 1, 2, 3 и т.д. Набор АО с одинаковым n составляет слой.

Основному состоянию атома водорода соответствует $n = 1$, при этом $E_1 = -1312$ кДж. Знак «минус» обусловлен количеством энергии, которая выделяется при образовании 1 моля атомов водорода из протонов и электронов, находящихся на бесконечном удалении друг от друга (рис. 2.8).

В одноэлектронном атоме или в одноэлектронном ионе с зарядом ядра Z главное квантовое число однозначно определяет энергию электрона E_n

$$E_n = -RZ^2/n^2, \quad (2.2)$$

где R — постоянный множитель (постоянная Ридберга), равный 1312 кДж, если энергия отнесена к 1 молю атомов, и заряд Z измеряется в единицах заряда электрона (но, конечно, со знаком «плюс»).

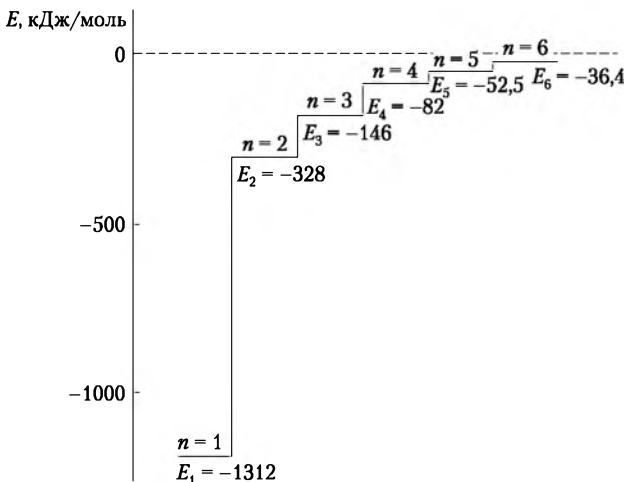


Рис. 2.8. Энергии электрона в атоме водорода

Второе квантовое число l называется *орбитальным*, оно определяет возможные квантованные величины орбитального момента количества движения электрона. Число l может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$. По традиции, сложившейся в процессе изучения атомных спектров, значения l обычно обозначают буквами: s, p, d, f и далее по английскому алфавиту вместо 0, 1, 2, 3 и т.д. Для нас самое главное то, что при описании электрона в виде облака число l *определяет его форму*.

Так, s -электроны ($l = 0$) имеют шарообразные, сферически симметричные облака, лишь в этом случае волновая функция ψ не зависит от углов θ и φ ; p -электроны ($l = 1$) имеют гантелеобразные облака; d -электроны ($l = 2$) образуют облака еще более сложной формы (рис. 2.9).

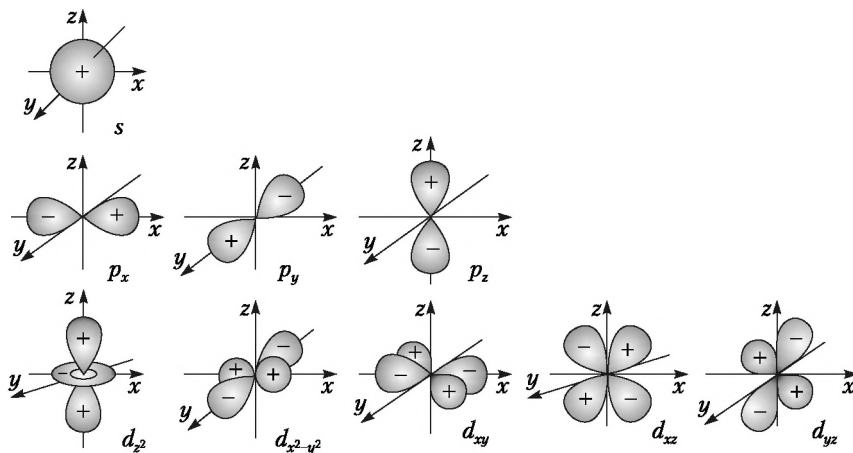


Рис. 2.9. Угловое распределение электронной плотности для s -, p - и d -атомных орбиталей. «Плюс» и «минус» — знаки волновой функции

Вернемся к уравнению (2.1), в котором при $R_{nl}(r)$ стоят индексы nl . Как уже отмечалось, это значит, что первое и второе квантовые числа вместе полностью определяют характер радиальной части волновой функции. Рассмотрим, как меняется плотность электронного облака с расстоянием от ядра. На рис. 2.10 по оси ординат отложена вероятность нахождения электрона в пространстве, заключенном между сферами с радиусами r и $r + dr$. Из рисунка очевидно, что все эти кривые, которые называются кривыми радиального распределения электронной плотности, проходят через один или несколько максимумов. Если максимумов несколько, то они разделены узловыми точками, в которых плотность равна нулю. Последний от ядра максимум — самый большой, главный. Число максимумов равно $n - l$, число узловых точек (а в атоме — узловых поверхностей) равно $(n - l) - 1$. Таким образом, с учетом углового и радиального распределения облако, соответствующее $1s$ -электрону, можно представить себе как диффузный шар переменной плотности, имеющей один максимум и постепенно сходящей на нет при удалении от центра.

Облако $2s$ -электрона подобно сфере с двумя сгущениями плотности и т.д. (см. рис. 2.10).

Из рис. 2.10 также очевидно, что среднее расстояние электрона от ядра существенно различно для разных атомных орбиталей: оно растет с увели-

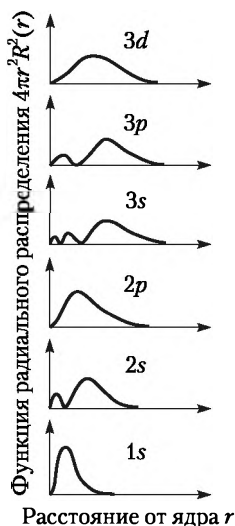


Рис. 2.10. Радиальное распределение электронной плотности в одноэлектронном атоме. Площади под всеми кривыми равны и соответствуют одному электрону

чением n , а при равных n — с уменьшением l . Чем меньше l при одинаковых n , тем дальше от ядра и тем ниже главный максимум и тем большая часть электронной плотности находится ближе к ядру за счет внутренних максимумов.

Третье квантовое число m — *магнитное* — определяет направление орбитального момента электрона, а с точки зрения модели электронного облака — ориентацию его в пространстве. Магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$ (всего $2l + 1$ значений), что соответствует разрешенным квантовой механикой значениям проекции орбитального момента на заданное направление в пространстве. Следует отметить, что некоторое направление может быть задано внешним полем — электрическим или магнитным. В отсутствие внешнего поля все разрешенные ориентации электронного облака равновероятны.

Поскольку облако s -электронов сферически симметрично, вопрос о его ориентации просто не имеет смысла. В случае p -электронов возможны три значения магнитного квантового числа $-1, 0$ и $+1$ и соответственно разрешены три взаимно перпендикулярные ориентации гантелеобразного облака. У d -электронов возможны пять значений m , у f -электронов — семь. Рассмотрите внимательно вид различных электронных облаков на рис. 2.9 и обратите внимание на обозначения атомных орбиталей с различными значениями магнитного квантового числа посредством индексов x, y, z . Постарайтесь запомнить эти обозначения — они широко применяются в современной химии.

Таким образом, три квантовых числа — главное, орбитальное и магнитное — позволяют задать атомную орбиталь (например, $1s, 2p_z$ или $3d_{xy}$) и достаточно подробно охарактеризовать одноэлектронный атом: мы точно знаем энергию электрона и можем качественно описать электронное облако — его форму, ориентацию в пространстве, число сгущений электронной плотности и число внутренних узловых поверхностей, где плотность сходится к нулю.



Однако тремя квантовыми числами не исчерпываются данные, необходимые для полного описания состояния электрона в атоме. Детальное исследование атомных спектров показало, что электрон обладает собственным моментом количества движения, который получил название *спинового момента* или *спина*. При вероятностном описании электрона как стоячей волны или как электронного облака спин не имеет классических аналогов — это просто свойство микрочастиц (электрона, протона, нейтрона).

Спин электрона характеризуется *спиновым квантовым числом* m_s , которое может иметь два значения $+1/2$ и $-1/2$, т.е. спин может иметь два противоположных направления.

Таким образом, для полной характеристики состояния электрона в атоме необходимы четыре квантовых числа. Первые три из них (n , l и m) определяют распределение его плотности в пространстве, а четвертое — его спин. Знание смысла и возможных значений квантовых чисел имеет исключительное значение для химика, поэтому в табл. 2.2 мы приводим краткую сводку важнейших сведений такого рода.

Таблица 2.2

Квантовые числа

Квантовое число	Главное	Орбитальное	Магнитное	Спиновое
Символ	n	l	m	m_s
Возможные значения	1, 2, 3, ...	0, 1, ... ($n - 1$)	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	$+1/2, -1/2$
Физический смысл	Энергия и размер АО	Форма АО	Ориентация АО	Собственный момент электрона

Решение уравнения Шредингера для атома водорода позволяет, в принципе, рассчитать его основные характеристики (например, энергии спектральных переходов) с любой точностью, даже точнее, чем их дает эксперимент. Наиболее важными экспериментальными характеристиками любых атомов являются энергии отрыва и присоединения электронов. Энергию отрыва электрона от атома, молекулы или иона не совсем правильно принято называть *потенциалом ионизации*. Потенциал ионизации обозначают обычно буквой I и измеряют в электрон-вольтах (эВ). Экспериментально измеренный потенциал ионизации водорода равен 13,6 эВ¹, или как раз 1312 кДж.

Другой важной энергетической характеристикой атома является *сродство к электрону* — энергия, которая выделяется при присоединении к нему дополнительного электрона. Сродство обычно обозначают буквой A с указанием частицы, например для водорода $A_H = 73$ кДж/моль. Знак «плюс» здесь говорит о том, что атом водорода приобретает второй электрон с выделением энергии, образуя ион H^- . Напомним, что для потенциала ионизации знак «плюс» соответствует затрате энергии на ионизацию. Сродство атома водорода к электрону примерно в 20 раз меньше, чем потенциал ионизации, что, очевидно, объясняется межэлектронным отталкиванием в ионе H^- .

¹ 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Это энергия, которую приобретает один электрон, ускоренный в поле с разностью потенциалов 1 В. По отношению к 1 моль частиц 1 эВ — $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ — = 96,5 кДж/моль.

2.7. Многоэлектронные атомы

Мы уже отмечали, что основные наблюдаемые характеристики одноэлектронного атома могут быть успешно рассчитаны с помощью уравнения Шредингера, однако для химиков необходима теория, описывающая атомы с любым количеством электронов. При переходе от одноэлектронного атома к многоэлектронному в дополнение к взаимодействию электрон — ядро появляется новый тип взаимодействий — электронов друг с другом. Взаимодействие любого электрона с остальными зависит от состояния каждого электрона и не может быть точно учтено, если не известны волновые функции всех остальных электронов, которые, в свою очередь, не могут быть рассчитаны, если не известно взаимодействие данного электрона с остальными. Получается замкнутый круг, который принципиально не дает возможности точно решить уравнение Шредингера для многоэлектронного атома. Эта трудность может быть преодолена посредством приближенного решения, суть которого заключается в следующем. Каждый электрон рассматривается отдельно таким образом, как будто он находится в одноэлектронном атоме, заряд ядра которого частично экранирован усредненным сферически-симметричным полем остальных электронов. Отдельный электрон при этом испытывает только кулоновское притяжение центра, состоящего из ядра и остальных электронов, т.е. действие некоторого центрально-симметричного положительного эффективного заряда, меньшего, чем заряд ядра. При таком подходе для многоэлектронных атомов сохраняют смысл понятия атомной орбитали и четырех квантовых чисел, только истинный заряд ядра заменяется эффективным.

Рассмотрим для примера с этой точки зрения атом гелия в основном состоянии. Если бы в нем совсем не было межэлектронного взаимодействия, то оба электрона находились бы на орбитали с $n = 1$ в поле заряда $Z = +2$ и по формуле (2.2) имели бы энергию $E = -13,6 \cdot 4 = -54,4$ эВ, равную экспериментально определенному потенциалу ионизации одноэлектронного иона He^+ . Другой крайний вариант — идеальное *экранирование* заряда ядра одним электроном по отношению к другому, который тогда испытывал бы действие заряда ядра, уменьшенного ровно на единицу, т.е. ядра с $Z = +1$. Тогда мы получаем точно такую же ситуацию, как в атоме водорода, и потенциал ионизации должен быть равен 13,6 эВ.

Для реального атома гелия истина лежит где-то между этими крайностями, действительно, его потенциал ионизации составляет 24,6 эВ. По формуле (2.2) можно подсчитать заряд Z^* , который должен испытывать на себе электрон с этой энергией в одноэлектронном атоме: $Z^* = \sqrt{24,6 / 13,6} = 1,34$. Это и есть тот самый эффективный заряд, который действует на каждый электрон в атоме гелия.

В общем случае *эффективный заряд ядра Z^** — это положительный заряд, который «чувствует» электрон в многоэлектронном атоме на заданной АО. Пользуясь эффективными зарядами ядер, мы можем оценивать энергию атомных орбиталей в многоэлектронном атоме.

2.8. Электронная конфигурация атома

Распределение электронов по АО называют *электронной конфигурацией атома*. Порядок заполнения АО электронами определяется двумя важнейшими принципами.



Согласно *принципу минимума энергии* наиболее устойчивому (основному) состоянию атома отвечает размещение электронов на орбиталях с наименьшей энергией, т.е. обеспечивается минимум потенциальной электронов с ядром.

Согласно *принципу Паули* любые два электрона в атоме во избежание бесконечно большого взаимного отталкивания должны отличаться друг от друга хотя бы одним квантовым числом. Так, если два электрона находятся на одной АО, то они должны иметь противоположные спины.

В соответствии с указанными принципами атом гелия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2$, при которой оба электрона находятся на $1s$ -орбитали и имеют противоположные спины. Суммарный спин атома равен нулю. Схематически эту ситуацию можно изобразить в виде ячейки с двумя стрелками: $\uparrow\downarrow$.

Атом лития, следующий за гелием в периодической системе, содержит три электрона. По принципу минимума энергии два из них расположатся, как и в атоме гелия, на $1s$ -орбитали. Третий электрон в соответствии с принципом Паули должен располагаться на АО с $n = 2$. Однако таких орбиталей две — $2s$ и $2p$, и электрон будет иметь меньшую энергию на той из них, где он будет испытывать действие более высокого эффективного заряда.

Рассмотрим с этой точки зрения кривые распределения электронной плотности в атоме лития в зависимости от расстояния от ядра (рис. 2.11).

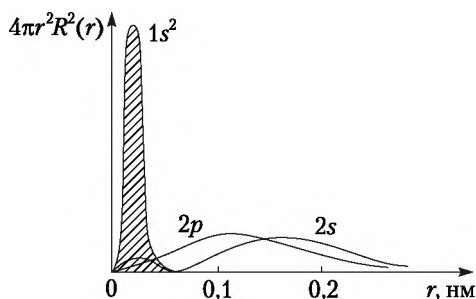


Рис. 2.11. Проникновение $2s$ - и $2p$ -орбиталей в замкнутый $1s^2$ -слой в атоме лития

Из этих кривых очевидно, что замкнутый слой $1s$ расположен гораздо ближе к ядру, чем основная плотность $2s$ - или $2p$ -электрона. Однако внутренний максимум $2s$ -электрона практически полностью проникает в $1s$ -электронную плотность в близкой к ядру области, и определенная часть его плотности «чувствует» на себе почти полный заряд ядра $Z = +3$. Единственный максимум $2p$ -электрона далек от ядра, а в области сосредоточения $1s$ -электронов находится лишь незначительная его часть. Следовательно, в атоме лития электрон на $2s$ -орбитали испытывает на себе действие несколько более высокого эффективного заряда, он несколько хуже экранирован от ядра $1s$ -электронами, чем электрон на $2p$ -орбитали, и прочнее связан с ядром. Соответственно, в основном состоянии атом лития будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^1$, а конфигурация $1s^2 2p^1$ отвечает возбужденному состоянию.

Рассматривая одноэлектронный атом, мы пришли к заключению, что при одинаковых n за счет внутренних максимумов ближе к ядру находится большая часть плотности того электрона, который расположен на орбитали с меньшим значением l . Это в основном и определяет тот важнейший для

всей химии факт, что в одном слое s -электроны испытывают на себе самый большой эффективный заряд, p -электроны — меньший, d -электроны — еще меньше и т.д. Другими словами, ns -электроны наиболее прочно связаны с ядром и находятся на наиболее низком энергетическом уровне, далее следуют np -электроны, а затем — nd -электроны. Таким образом, энергия электронов в многоэлектронных атомах зависит не только от n , но и от l ; при равных n она возрастает в порядке увеличения l .

Порядок заполнения АО для любого атома описывается эмпирическими правилами Клечковского (рис. 2.12):

АО заполняются в порядке увеличения суммы $n + l$.

При одинаковых значениях суммы $n + l$ АО заполняются в порядке увеличения n .

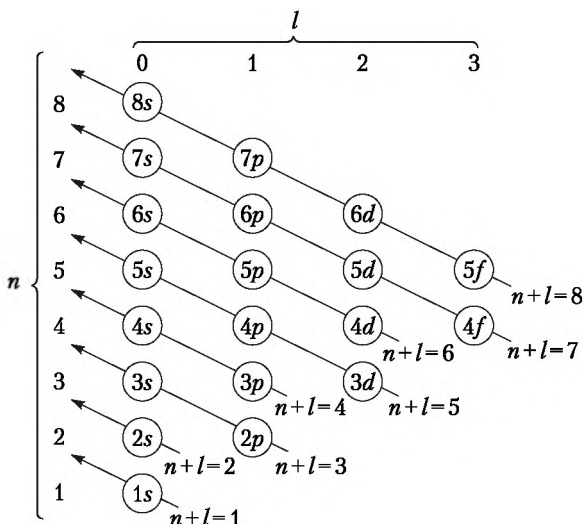


Рис. 2.12. Порядок заполнения атомных орбиталей электронами (правила Клечковского). Стрелки показывают, что АО заполняются, начиная с $1s$, в порядке увеличения суммы $n + l$, а при одинаковых значениях суммы $n + l$ АО заполняются в порядке увеличения n

Отметим, что одному и тому же сочетанию значений n и l могут отвечать несколько атомных орбиталей, различающихся значениями магнитного квантового числа m . Например, $2p$ -электрон может находиться в любой из трех ячеек с m , равным -1 , 0 или $+1$:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & +1 \\ \hline \end{array}$$

Во всех этих трех случаях электрон будет иметь одну и ту же энергию, но разные волновые функции (АО). В таких случаях говорят, что состояние электрона вырождено. В данном случае оно трижды вырождено, т.е. три состояния



имеют одинаковую энергию. Если в атоме появляется второй p -электрон, то межэлектронное отталкивание будет минимальным, если оба электрона находятся в разных ячейках и имеют одинаковые спины. В общем случае



при определении электронной конфигурации основного состояния атома удобно пользоваться *правилом Хунда*: минимальной энергии отвечает максимальный суммарный спин.

Например, основному состоянию атома азота отвечает электронная конфигурация:



Указанные принципы позволяют легко определить электронную конфигурацию любого атома; для основных состояний электронные конфигурации атомов приведены в табл. 2.3.

Электронные конфигурации атомов инертных газов выделены серым фоном; для всех последующих атомов указаны лишь те электроны, которые вхо-

Таблица 2.3

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии

Атомный номер	Атом	Конфигурация	Атомный номер	Атом	Конфигурация	Атомный номер	Атом	Конфигурация
1	H	$1s^1$	26	Fe	$3d^64s^2$	51	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$
2	He	$1s^2$	27	Co	$3d^74s^2$	52	Te	$4d^{10}5s^25p^4$
3	Li	$2s^1$	28	Ni	$3d^84s^2$	53	I	$4d^{10}5s^25p^5$
4	Be	$2s^2$	29	Cu	$3d^{10}4s^1$	54	Xe	$4d^{10}5s^25p^6$
5	B	$2s^22p^1$	30	Zn	$3d^{10}4s^2$	55	Cs	$6s^1$
6	C	$2s^22p^2$	31	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	56	Ba	$6s^2$
7	N	$2s^22p^3$	32	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	57	La	$5d^16s^2$
8	O	$2s^22p^4$	33	As	$3d^{10}4s^24p^3$
9	F	$2s^22p^5$	34	Se	$3d^{10}4s^24p^4$	72	Hf	$4f^{14}5d^26s^2$
10	Ne	$2s^22p^6$	35	Br	$3d^{10}4s^24p^5$	73	Ta	$4f^{14}5d^36s^2$
11	Na	$3s^1$	36	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$	74	W	$4f^{14}5d^46s^2$
12	Mg	$3s^2$	37	Rb	$5s^1$	75	Re	$4f^{14}5d^56s^2$
13	Al	$3s^23p^1$	38	Sr	$5s^2$	76	Os	$4f^{14}5d^66s^2$
14	Si	$3s^23p^2$	39	Y	$4d^15s^2$	77	Ir	$4f^{14}5d^76s^2$
15	P	$3s^23p^3$	40	Zr	$4d^25s^2$	78	Pt	$4f^{14}5d^96s^1$
16	S	$3s^23p^4$	41	Nb	$4d^45s^1$	79	Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
17	Cl	$3s^23p^5$	42	Mo	$4d^55s^1$	80	Hg	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
18	Ar	$3s^23p^6$	43	Tc	$4d^65s^1$	81	Tl	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
19	K	$4s^1$	44	Ru	$4d^75s^1$	82	Pb	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
20	Ca	$4s^2$	45	Rh	$4d^85s^1$	83	Bi	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
21	Sc	$3d^14s^2$	46	Pd	$4d^{10}$	84	Po	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
22	Ti	$3d^24s^2$	47	Ag	$4d^{10}5s^1$	85	At	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
23	V	$3d^34s^2$	48	Cd	$4d^{10}5s^2$	86	Rn	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
24	Cr	$3d^44s^1$	49	In	$4d^{10}5s^25p^1$	87	Fr	$7s^1$
25	Mn	$3d^54s^2$	50	Sn	$4d^{10}5s^25p^2$	88	Ra	$7s^2$
						89	Ac	$6d^17s^2$

дят в их состав сверх конфигурации предшествующего инертного газа. Сведения об электронных конфигурациях лантаноидов (атомные номера 58—71) и актиноидов (90—103) приведены в параграфах 30.1 и 30.2.

Энергия электронов, находящихся на различных орбиталях атома, которую для краткости принято называть *энергией атомных орбиталей*, показана на рис. 2.13 в зависимости от атомного номера.

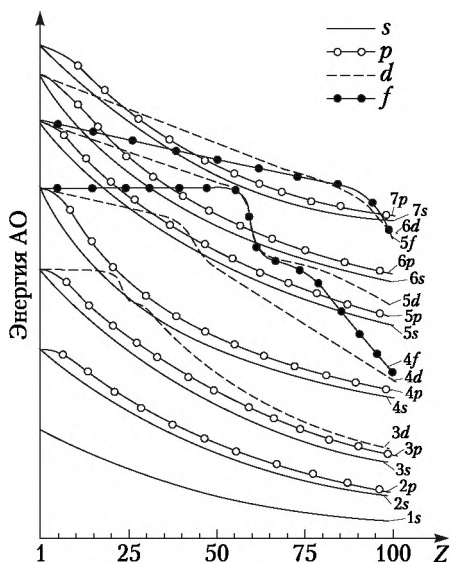


Рис. 2.13. Зависимость энергии атомных орбиталей от атомного номера

При $Z = 1$ (атом водорода) число энергетических уровней соответствует числу значений n . При $Z > 1$ (многоэлектронные атомы) уровни расщепляются на подуровни с разными значениями l , причем энергия подуровней увеличивается в порядке возрастания l . Хотя ход отдельных кривых довольно сложен, но в целом он разумно объясняется в терминах эффективных зарядов таким же образом, как и различие $2s$ - и $2p$ -подуровней.

Возвращаясь к литию, отметим, что этот элемент в какой-то степени аналогичен водороду из-за того, что его атом содержит один $2s$ -электрон, и литий легко образует ион Li^+ . Однако первый потенциал ионизации лития $I_1(\text{Li}) = 5,39$ эВ существенно меньше, чем у водорода, здесь уже сказывается рост главного квантового числа (вспомним формулу (2.2)). Поэтому литий легко реагирует с большинством неметаллов, хорошо растворяется в кислотах, теряя электрон и переходя в ион Li^+ , т.е. проявляет свойства типичного активного металла.

Второй потенциал ионизации лития $I_2(\text{Li}) = 75,7$ эВ очень велик, так как его $1s$ -электроны расположены гораздо ближе к ядру, чем $2s$ -электрон (см. рис. 2.10). На этом примере хорошо видно, что электроны внутренних замкнутых слоев не распространяются на периферию атома и настолько прочно связаны с ядром, что, как правило, непосредственно не затрагиваются в химических процессах. В химии существует разделение электронов на внешние или валентные и внутренние или остовные. «Химическая» роль последних сводится к участию в формировании эффективного заряда, действующего на валентные электроны.

2.9. Электроотрицательность

Идея эффективного заряда лежит в основе оценки ряда полезных характеристик атомов, которыми мы будем широко пользоваться в этой книге. Среди них особенно важна электроотрицательность (ЭО), которая представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще. Под *электроотрицательностью* понимают характеристику способности атома, находящегося в соединении, притягивать электрон. При этом пренебрегают разницей в состояниях атомов в различных соединениях. В отличие от потенциала ионизации и сродства к электрону электроотрицательность — не строго определенная физическая величина, а полезная условная характеристика.

На рис. 2.14 приведены значения электроотрицательности элементов по шкале Олреда—Рохова, основанной на вычислении силы кулоновского притяжения, действующей на внешний (валентный) электрон.

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

Рис. 2.14. Электроотрицательность элементов:

лантаноиды — 1,0–1,2; актиноиды — 1,0–1,2

Отметим, что весь диапазон значений ЭО элементов заключен между 0,9 для наименее электроотрицательных металлов 1-й и 2-й групп и 4,1 для наиболее электроотрицательного фтора.

Резюме

Из материала этой главы главное — уяснить, что атомная орбиталь электрона в атоме определяется набором *трех* взаимосвязанных квантовых чисел. Вы должны запомнить эти взаимосвязи и научиться, опираясь на основные принципы заполнения АО, быстро и правильно писать электронную конфигурацию валентной оболочки любого атома, для чего необходимо учесть еще четвертое спиновое квантовое число. Без этого вы не сможете разбираться в материале следующей главы — природе химической связи.



Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Какие характеристики электрона в одноэлектронном атоме зависят от n , какие от l и какие от m ?
2. Чего требует принцип Паули?
3. Одинаковы ли по форме $1s$ - и $3s$ -, $2s$ - и $2p$ -, $3p$ - и $4d$ -, $4d$ - и $5d$ -электронные облака?

Аналитические задания

1. Приведите обоснование возможности рассмотрения электрона в атоме как стоячей волны.
2. Раскройте смысл одноэлектронного приближения, например, для атома меди, в котором 29 электронов.

Задачи для самостоятельного решения

1. Запишите электронные конфигурации атомов элементов второго периода в основном состоянии и изобразите их в виде клеточек со стрелками.
2. Запишите полную электронную конфигурацию атома титана в основном состоянии и нарисуйте орбитальную диаграмму его валентной оболочки.
3. Запишите полные электронные конфигурации и нарисуйте орбитальные диаграммы валентных оболочек для атомов с зарядами ядер $Z = 5$, $Z = 10$, $Z = 25$ в основных состояниях.
4. Какой элемент имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$?
5. Атом какого элемента и в каком состоянии может иметь электронную конфигурацию валентных электронов $4s^1 3d^3$?
6. Электронная конфигурация валентной оболочки атома $4s^2 4p^3$. Напишите электронную конфигурацию его остова.



Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Изучив материал, изложенный в главе 3, обучающийся должен:

знать

- природу химической связи;
- типы химических связей;
- методы их описания — молекулярных орбиталей и валентных связей;
- природу донорно-акцепторной связи;
- основы координационной теории;
- номенклатуру комплексных соединений;

уметь

- составлять схемы химических связей по методам МО и ВС для простейших двухатомных молекул;
- использовать представления о гибридизации АО при описании химических связей в многоатомных молекулах;

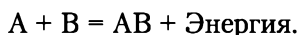
владеть

- терминологией, необходимой для описания химических связей;
 - представлениями о характере химических связей в многоатомных молекулах;
 - о пространственном строении молекул.
-

3.1. Энергия химической связи

Атомы большинства элементов не способны существовать в индивидуальном состоянии, сами по себе, а взаимодействуют друг с другом, образуя многочисленные и разнообразные соединения. Теория химической связи помогает нам ориентироваться в безбрежном океане соединений, она объясняет, какие атомы и в каких соотношениях соединяются друг с другом, насколько прочны образующиеся химические связи и как они направлены по отношению друг к другу, а главное, почему образуются химические связи.

Образование химической связи между двумя атомами — это энергетически выгодный процесс, он всегда сопровождается выделением определенной энергии:



Энергия связи $A-B$ равна разности между суммой внутренних энергий атомов A и B и энергией молекулы AB в основных электронных состояниях.

Отнесенная к 1 моль связей, эта энергия может служить мерой прочности химической связи $A-B$.



3.2. Природа химической связи

Попробуем выяснить, откуда берется энергия химической связи в общем случае. Используя наш опыт рассмотрения строения атомов, мы начнем знакомство с химической связью с простейшего примера — молекулярного иона водорода H_2^+ , содержащего два протона и единственный электрон. В присутствии обычных веществ такие частицы не существуют, так как отрывают электрон от других частиц, обладающих меньшим сродством к нему, но сами по себе эти ионы устойчивы. Для того чтобы разделить их на H и H^+ , нужно затратить 265 кДж/моль — энергию, равную энергии этой химической связи.

Чтобы понять ее происхождение, рассмотрим сначала классическую картину кулоновских взаимодействий, возникающих между двумя протонами и единственным электроном, составляющими нашу систему (рис. 3.1).

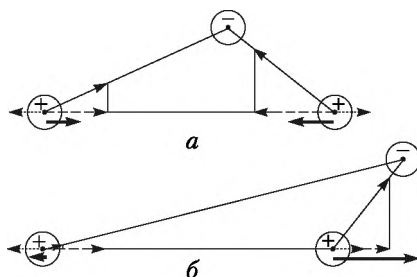


Рис. 3.1. Электростатические взаимодействия в молекулярном ионе H_2^+ :

a — электрон в области связывания: ядра притягиваются друг к другу; *б* — электрон в области разрыхления: ядра отталкиваются друг от друга; равнодействующие силы обозначены более толстыми стрелками

Между ядрами действуют силы отталкивания, а между каждым ядром и электроном — силы притяжения. В зависимости от положения электрона по отношению к линии, соединяющей ядра, возникает либо результирующее связывание ядер друг с другом либо отталкивание, и, соответственно все пространство вблизи ядер можно разделить на области связывания и разрыхления. Что же касается сил, действующих на электрон, то в любом случае (если только электрон не находится на продолжении линии, соединяющей ядра) их равнодействующая направлена в область связывания, что в конечном счете способствует образованию связи.

В системе действуют следующие силы: взаимного отталкивания ядер; притяжения ядер к электрону; их равнодействующие, направленные по оси связи, которые равны векторной сумме сил отталкивания ядер и проекций сил притяжения ядер к электрону на ось связи.

Таким образом, с классической точки зрения причина образования химической связи — одновременное взаимодействие электрона с двумя ядрами, а в общем случае — и с несколькими ядрами. Очевидно, что, если в соответствии с принципом неопределенности вместо электрона-частицы мы будем рассматривать диффузное электронное облако, то наши качественные заключения об электростатических взаимодействиях в системе не изменятся. Единственный электрон в молекулярном ионе H_2^+ в равной степени взаимодействует с обоими ядрами, он *делокализован* — «размазан» симметрично между ними, причем большая часть его плотности сосредоточена в области



связывания. При удалении от нее электронная плотность постепенно обращается в нуль.

Теперь добавим к нашей системе еще один электрон и рассмотрим простейшую молекулу H_2 . Из таких молекул состоит простое вещество — водород — газ, вполне устойчивый в обычных условиях. Благодаря тому, что в области связывания теперь делокализован уже не один электрон, а два, энергия связи резко возрастет — с 265 до 436 кДж/моль — немного меньше, чем вдвое. Она бы действительно удвоилась, если бы в молекуле не появилось межэлектронное отталкивание, с которым мы уже встречались при рассмотрении многоэлектронных атомов.

В целом учет принципа неопределенности дополняет классическую картину идеей *делокализации электронов*, которая является необходимым условием и главной причиной образования химической связи — делокализованный отрицательный заряд электронов, находящихся в области связывания между ядрами, связывает положительно заряженные ядра друг с другом. Образованная таким способом связь носит название *ковалентной химической связи*. Все теории химической связи сводятся, в конце концов, к различным способам описания делокализации электронов, т.е. к различным математическим методам нахождения волновых функций молекул.

3.3. Типы химических связей

Принято выделять следующие типы химических связей, различающиеся расположением связывающих электронов относительно ядер.

Неполярная ковалентная связь характеризуется тем, что электроны, принимающие участие в образовании связи, поровну делокализованы между связываемыми атомами. Очевидно, что именно такая связь реализуется не только в молекуле водорода, но и во всех двухатомных молекулах с одинаковыми ядрами — F_2 , Cl_2 , N_2 и т.д. (рис. 3.2, а).

Полярная ковалентная связь (рис. 3.2, б) образуется между различными по природе и по электроотрицательности атомами, например в HCl , NH_3 , CF_4 . Здесь вероятность нахождения связывающих электронов у более электроотрицательного атома (Cl , N и F , соответственно, в приведенных примерах)

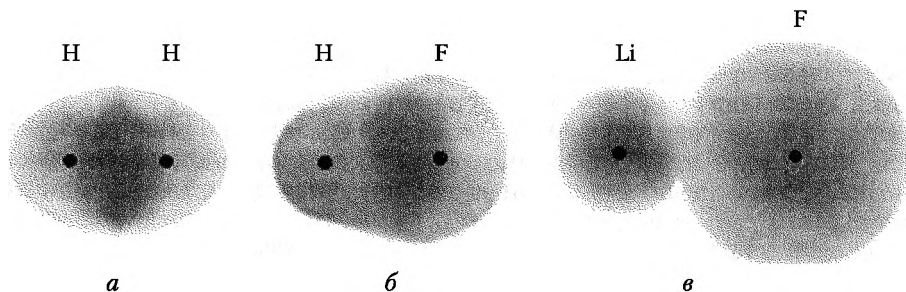


Рис. 3.2. Типы связей:

а — неполярная ковалентная связь в молекуле H_2 . Связывающие электроны поровну делокализованы между связываемыми атомами; б — полярная ковалентная связь в молекуле HF . Большая часть связывающей электронной плотности локализована у более электроотрицательного атома F ; в — ионная (электростатическая) связь в молекуле LiF . Связывающие электроны практически полностью локализованы у ядра фтора, т.е. молекула образована ионами Li^+ и F^- .

больше, чем у менее электроотрицательного, или, другими словами, связывающие электроны несколько смещены в сторону более электроотрицательного атома, на котором в результате этого возникает некоторый избыточный отрицательный заряд, а на другом атоме, соответственно, появляется результирующий положительный заряд. Электростатическое взаимодействие между этими зарядами вносит дополнительный вклад в энергию связи.

Ионная, или электростатическая, связь (рис. 3.2, в) образуется в случае полного переноса связывающих электронов к более электроотрицательному атому, который становится в результате этого отрицательным ионом — анионом с зарядом, равным количеству перенесенных электронов. Менее электроотрицательный атом теряет соответствующее количество электронов и становится положительным ионом — катионом. По существу это — предельный случай полярной ковалентной связи, который может реализоваться лишь при взаимодействии атомов, очень сильно отличающихся по электроотрицательности, например в NaCl , CaF_2 , BaO . Однако, строго говоря, даже в таких соединениях электроны не полностью переходят с катионов на анионы, а некоторая часть электронной плотности остается делокализованной между ними. Такую связь правильнее рассматривать как преимущественно ионную с малой «примесью» ковалентности. Ионная связь имеет электростатическую природу, это значит, что она не имеет определенного направления в пространстве, и ионные соединения не состоят из отдельных молекул, а образуют трехмерные пространственные кристаллические структуры, в которых соотношение между количеством катионов и анионов определяется их зарядами, а взаимное расположение — соотношением радиусов. Энергия ионной связи может быть легко рассчитана по закону Кулона, если известны заряды и радиусы ионов и тип кристаллической решетки. Подробнее об ионных кристаллах см. параграф 6.3.

Таким образом, ковалентная связь — это наиболее общий тип связи, с которым нам необходимо познакомиться более подробно. В настоящее время для теоретического описания ковалентной связи широко и успешно применяются два метода: молекулярных орбиталей и валентных связей.

3.4. Метод молекулярных орбиталей

Идея метода заключается в том, в молекулярных системах, как и в атомах, должны существовать определенные орбитали, которые можно называть молекулярными. Им соответствуют решения уравнения Шредингера для молекул. С точки зрения квантовой механики мы, исходя из орбиталей отдельных не взаимодействующих друг с другом атомов, учитываем далее взаимодействие всех ядер и электронов, составляющих молекулу, и находим одноэлектронные волновые функции — молекулярные орбитали (МО) — результирующей молекулы.

Молекула H_2 с точки зрения метода МО. При сближении двух атомов водорода их $1s$ -орбитали начинают проникать друг в друга — перекрывать. Приближенная картина взаимодействия двух электронов при этом и форма образующихся молекулярных орбиталей показаны на рис. 3.3.

Если электронные волны первого и второго атомов водорода совпадают по фазе, то их амплитуды складываются и волны усиливают друг друга. В этом случае говорят о положительном перекрывании атомных орбиталей и образо-



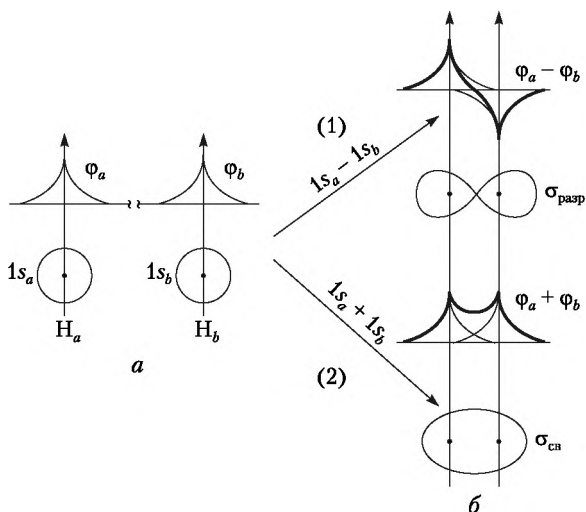


Рис. 3.3. Образование молекулярных орбиталей H_2 :

a — отдельные атомы: $1s$ -орбитали первого и второго атомов водорода не перекрываются; *б* — атомы сближены: $1s$ -орбитали отдельных атомов водорода перекрываются; 1 — электронные волны первого и второго атомов водорода находятся в противофазе и ослабляют друг друга в области перекрывания, образуется разрыхляющая молекулярная орбиталь ($\sigma_{\text{разр}}$); 2 — электронные волны первого и второго атомов водорода совпадают по фазе и усиливают друг друга в области перекрывания, образуется связывающая молекулярная орбиталь ($\sigma_{\text{св}}$)

вании *связывающей молекулярной орбитали*. Результирующая молекулярная орбиталь может быть записана в виде суммы $MO_{\text{св}} = AO(1s_a) + AO(1s_b)$ ¹.

Сам факт образования химической связи говорит о том, что уровень связывающей МО лежит ниже по энергии, чем исходные уровни $1s$ -АО в изолированных атомах (рис. 3.4).

В соответствии с принципом минимума энергии в молекуле водорода в основном состоянии связывающая МО заселена двумя электронами. При этом принцип Паули требует, чтобы эти электроны имели противоположные спины. Тогда молекула не имеет постоянного магнитного момента, что подтверждается экспериментально. Если пренебречь межъядерным и межэлектронным отталкиванием в молекуле, то очевидно, что энергия

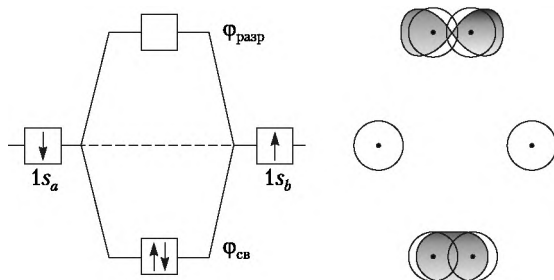


Рис. 3.4. Энергия молекулярных орбиталей молекулы H_2

Показано основное состояние, при котором два электрона заселяют связывающую МО, а разрыхляющая МО вакантна

¹ С точностью до масштабного множителя, которым мы здесь и в дальнейшем пренебрегаем.

связи соответствует удвоенной разности энергий атомной орбитали $1s$ и молекулярной орбитали $MO_{св}$.

Если же электронные волны находятся в противофазе, то они взаимно уничтожаются, в межъядерной области происходит их интерференционное ослабление. Соответствующую *разрыхляющую молекулярную орбиталь* можно записать в виде разности $MO_{разр} = AO(1s_a) - AO(1s_b)$. Ее энергия лежит выше энергии $1s$ -АО настолько же, насколько ниже него находится связывающая МО. В молекуле водорода в основном состоянии разрыхляющая МО вакантна.

В принципе, на двух МО, изображенных на рис. 3.4, может находиться от нуля до четырех электронов. Если электронов нет, то два протона будут просто отталкиваться друг от друга, и, действительно ион H_2^{2+} не существует. Один электрон на $MO_{св}$ соответствует молекулярному иону H_2^+ , два — молекуле H_2 . Принцип Паули требует, чтобы третий электрон в ионе H_2^+ и четвертый в H_2^+ размещались на $MO_{разр}$. В методе МО в качестве формальной меры прочности связей используется разность между числом электронных пар на связывающих и разрыхляющих МО, приходящаяся на одну связь. Эта величина, называемая формальным *порядком связи*, в ряду H_2^{2+} , H_2^+ , H_2 , H_2^- и H_2^{2-} равна 0, 1/2, 1, 1/2 и 0, соответственно, а экспериментальные энергии связей для частиц H_2^+ , H_2 , H_2^- составляют 265, 436 и 17 кДж/моль; ион HH_2^{2-} не существует. Если учесть, что в рассмотренном ряду растет межэлектронное отталкивание, то описание нашего ряда с помощью метода МО надо признать вполне успешным.

Гомоядерные двухатомные молекулы; σ - и π -связи. Попробуем теперь обобщить этот подход на более сложные объекты, начав с гомоядерных двухатомных молекул. Для удобства разобьем процедуру составления схемы молекулярных орбиталей на следующие пять этапов.

1. Выбор валентных АО, принимающих участие в образовании МО, или выбор так называемого базисного набора. Для s - и p -элементов (1-й, 2-й, 13—17-й групп) к валентным обычно относят ns - и np -орбитали (n — главное квантовое число, равное номеру периода), для d -элементов к ним добавляют еще $(n - 1)$ d -орбитали.

2. Составление комбинаций АО партнеров по связи, обладающих положительным перекрыванием и соответствующих связывающим МО. Мы уже знакомы со связывающими и разрыхляющими МО, которые могут быть образованы из s -орбиталей (см. рис. 3.3). Они обладают так называемой аксиальной симметрией и относятся к σ -типу — при вращении вокруг оси связи (линии, соединяющей атомы) на любой угол они совпадают сами с собой. В дополнение к ним p -орбитали образуют как σ -, так и π -МО (рис. 3.5), которые совпадают сами с собой при вращении вокруг оси связи на 180° и имеют узловую плоскость, проходящую через нее. Все связывающие МО, как σ , так и π , отличаются тем, что соответствующая им электронная плотность концентрируется в пространстве между связываемыми ядрами.

3. Аналогичным образом составляются комбинации АО, обладающих отрицательным перекрыванием и соответствующих разрыхляющим МО. На рис. 3.5 разрыхляющие МО отмечены звездочкой.

4. Определение энергий МО (рис. 3.6). Точно выполнить эту процедуру без соответствующего расчета невозможно, однако для простых случаев мы



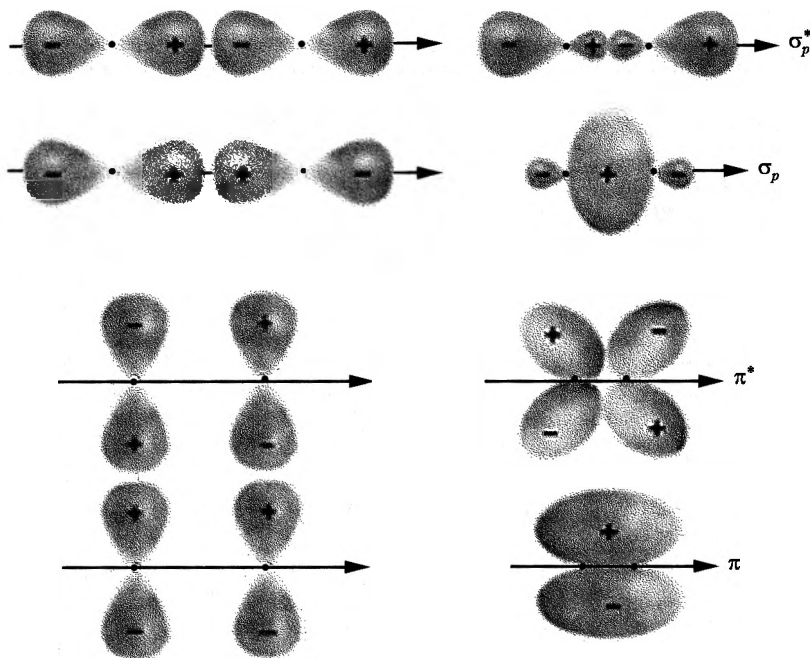


Рис. 3.5. Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул, образованных из p -АО

почти всегда можем получить качественную картину на основании следующих соображений.

Мы уже знаем, что образование молекулярных орбиталей из атомных сопряжено с интерференцией электронных волн, которая приводит к изменению энергии взаимодействующих АО — они расщепляются, уровни расходятся вверх и вниз, образуя, соответственно, связывающую и разрыхляющую МО. Из квантовой механики следует, что расщепление будет тем больше, чем сильнее АО перекрываются и чем они ближе друг к другу по энергии.

5. Заселение МО электронами с учетом принципа минимума энергии и принципа Паули.

Из рис. 3.5 очевидно, что перекрывание по σ -типу всегда больше, чем по π -типу, а среди σ -вариантов наиболее важны σ_{pp} -взаимодействия.

Для молекул Li_2 — N_2 энергия σ_p выше, чем энергия π_x , π_y , из-за дополнительных взаимодействий, не учтенных в нашем упрощенном подходе, но это совершенно не влияет на дальнейшие качественные выводы (рис. 3.6).

На этом процедуру составления схемы молекулярных орбиталей можно считать законченной. Теперь мы можем проанализировать на нескольких примерах те сведения о природе химических связей, которые нам дают подобные схемы.

Для проверки корректности нашего подхода мы используем экспериментальные характеристики химических связей — их энергии и длины, а также наблюдаемые на опыте магнитные свойства молекул.

Длина связи, т.е. расстояние между ядрами связанных атомов, зависит от размеров атомов и от степени перекрывания их электронных оболочек.

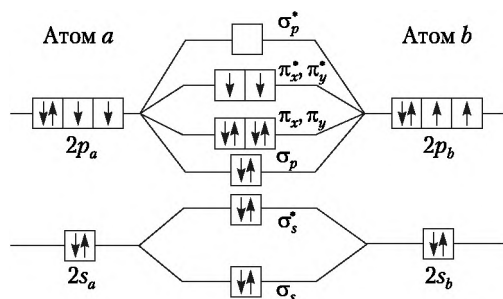


Рис. 3.6. Схема молекулярных орбиталей молекул Li_2 – Ne_2 .
Число электронов соответствует молекуле O_2

Для конкретной пары элементов длина связи, так же как и ее энергия, определяются порядком связи: чем выше порядок связи, тем больше ее энергия и меньше длина. Например, средние длины связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ составляют 0,154, 0,134 и 0,121 нм, соответственно.

По поведению в магнитном поле все вещества делятся на диамагнитные и парамагнитные. *Диамагнитные вещества* не обладают постоянным магнитным моментом и не имеют неспаренных электронов, а *парамагнитные* имеют постоянный магнитный момент, величина которого зависит от числа неспаренных электронов: чем их больше, тем выше постоянный магнитный момент молекулы. Используя схему, приведенную на рис. 3.6, мы можем последовательно заселить ее электронами и определить порядки связей и число неспаренных электронов. Данные вместе с экспериментальными характеристиками магнитных свойств молекул Li_2 – Ne_2 представлены на рис. 3.7.

Из представленных данных следует, что даже с помощью нашего упрощенного подхода мы правильно определили число неспаренных электронов (ноль у диамагнитных молекул и по два в парамагнитных молекулах B_2 и O_2) и что теоретические порядки связей коррелируют с экспериментальными значениями энергий и длин связей.

	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ_p^*								
π_p^*								
σ_p								
π_p								
σ_s^*								
σ_s								
Порядок связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Магнитный момент	Нет	Нет	Есть	Нет	Нет	Есть	Нет	Нет
Энергия связи, кДж/моль	99	—	272	602	942	493	155	—
Длина связи, нм	0,267	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,144	—

Рис. 3.7. Экспериментальные характеристики магнитных свойств молекул Li_2 – Ne_2

Полярная связь. Молекула HF. Рассмотрим молекулу фтороводорода HF в качестве примера гетероядерной двухатомной молекулы. Электроотрицательность водорода 2,1, фтора — 4,1, следовательно, в молекуле фтороводорода атом фтора притягивает электроны значительно сильнее, чем атом водорода, и связывающие электроны уже не симметрично распределены между атомами, а смещены к атому фтора, т.е. молекула представляет собой диполь с отрицательным концом у атома фтора.

Попробуем отразить это обстоятельство с помощью метода МО. В базисный набор следует включить $1s$ -АО водорода и $2s$ - и $2p$ -АО фтора. Однако маленькая $1s$ -орбиталь водорода очень слабо перекрывается с $2s$ -орбиталью фтора, и мы можем пренебречь их взаимодействием по сравнению с гораздо более сильным σ -взаимодействием $1s-2p$. Две другие p -орбитали фтора (p_x и p_y), ориентированные перпендикулярно оси связи, способны образовывать только π -связи, для которых у атома водорода нет подходящих орбиталей. В результате мы получаем схему (рис. 3.8), включающую связывающую σ и разрыхляющую σ^* молекулярные орбитали и фактически не измененные атомные орбитали фтора $2s$ и p_x, p_y (это так называемые несвязывающие орбитали, которые не надо путать с разрыхляющими).

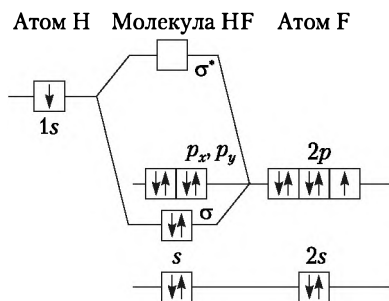


Рис. 3.8. Схема молекулярных орбиталей молекулы HF

Связывающая σ -МО заселена двумя электронами, и эти два электрона имеют большую вероятность пребывания у атома фтора. Это означает, что связывающая орбиталь должна более походить на атомную $2p$ -орбиталь фтора, чем на $1s$ -орбиталь водорода, т.е. вклад первой из них в молекулярную σ -орбиталь должен быть больше, чем второй. Поэтому в выражение для связывающей σ -МО следует ввести неравные коэффициенты, больший C_2 — перед $2p$ и меньший C_1 — перед $1s$ -орбиталью:

$$\sigma = C_1(1s_{\text{H}}) + C_2(2p_{\text{F}}) \quad C_1 < C_2$$

Соответственно, атом фтора в молекуле несет на себе некоторый отрицательный заряд, а атом водорода — такой же по величине положительный заряд.

Поскольку σ -связывающая МО включает $2p$ -АО фтора с большим коэффициентом, чем к $1s$ -АО водорода, то и по энергии она лежит ближе к ней.

Общее правило таково: при взаимодействии двух атомных орбиталей разных атомов, имеющих разную энергию, возникают две молекулярные орбитали, одна из которых — связывающая лежит по энергии ниже атомной орбитали с более низкой энергией, а вторая — разрыхляющая — выше атомной орбитали с более высокой энергией.

Соответственно, в выражении для разрыхляющей орбитали

$$\sigma^* = C_1^*(1s_H) - C_2^*(2s_F)$$

коэффициент C_1^* при АО водорода больше, чем C_2^* при АО фтора.

Молекула HF диамагнитна. Формальный порядок связи в ней равен единице. Экспериментальная энергия связи составляет 569 кДж/моль, это заметно больше, чем у H_2 (432 кДж/моль) и F_2 (159 кДж/моль), как и следовало ожидать, поскольку связь усилена электростатическим взаимодействием между зарядами на атомах фтора и водорода. Длина связи HF (0,092 нм) имеет промежуточное значение между длинами связей H_2 (0,074 нм) и F_2 (0,128 нм).

3.5. Метод валентных связей

Метод валентных связей (ВС) представляет собой другой, отличный от метода МО способ описания делокализации электронов при образовании химической связи. Если в методе МО делокализованные электроны располагаются на молекулярных орбиталях, то в методе ВС они остаются на атомных орбиталях, но получают возможность часть времени проводить у «чужого» атома (одного или нескольких). При этом делокализация электронов описывается как своего рода обмен, который приводит к тому, что в пространстве между атомами возникает повышенная электронная плотность, обеспечивающая их связь. В соответствии с принципом Паули два обменивающихся электрона, образующие связывающую пару, должны иметь противоположные спины.

Возьмем снова простейший пример — молекулу водорода и рассмотрим ее образование из атомов. Пока атомы не взаимодействуют друг с другом, находясь на большом расстоянии, каждый из них имеет по одному электрону, скажем атом H_a — электрон номер 1, а атом H_b — электрон номер 2, что можно условно обозначить в виде $H_a(1)$, $H_b(2)$.

По мере сближения атомов атомные орбитали начинают перекрываться, и появляется вероятность одновременного пребывания обоих электронов в области перекрывания. Здесь вступает в действие принцип Паули: если спины электронов параллельны, то они стремятся разойтись, между ядрами возникает дополнительное отталкивание, усиливающееся по мере их сближения (рис. 3.9, кривая 1).

Если же спины электронов антипараллельны, то принцип Паули не препятствует их совместному пребыванию в области связывания между ядрами, причем каждый электрон продолжает принадлежать своему ядру и находится на своей АО. Этой ситуации отвечают условная схема $H_a(1)H_b(2)$ и кривая 2, которая описывает небольшое понижение энергии (порядка 1/10 экспериментальной энергии связи) для этого случая.

При данном подходе мы не учитываем того, что, оказавшись вместе в определенной области пространства, электроны в силу принципа неопределенности теряют свою индивидуальность, становятся неразличимыми и «забывают», какому ядру они раньше принадлежали, ядра как бы «обмениваются» электронами. Для учета этого обстоятельства надо так изменить волновую функцию, чтобы она с равной вероятностью предусматривала бы возможность для каждого электрона находиться на атомной орбитали каж-



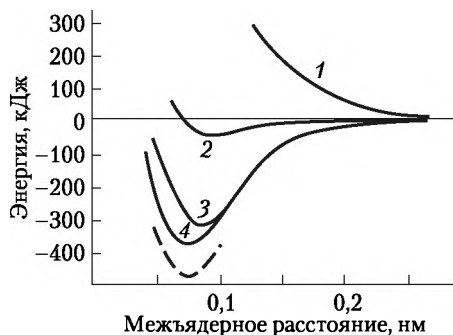


Рис. 3.9. Энергия молекулы H_2 :

— эксперимент; — расчет: 1 — спины двух электронов параллельны; 2 — спины двух электронов антипараллельны; 3 — учтен обмен электронов; 4 — учтены мгновенные взаимодействия

дого атома, и тогда на нашей схеме мы можем обозначить электроны просто точками: $H_a: H_b$. Расчет энергии системы с такой волновой функцией дает кривую 3, которая уже гораздо ближе к экспериментальной. Полученный таким образом выигрыш в энергии называется в квантовой механике *обменной энергией*. Этот формальный термин не объясняет действительного происхождения энергетического эффекта, который по существу связан с тем, что оба электрона получают дополнительную возможность делокализации, а это повышает вероятность их нахождения и интерференционного взаимодействия в области связывания и понижает межэлектронное отталкивание.

Нашу молекулярную волновую функцию можно еще улучшить, если учесть некоторую вероятность одновременного нахождения обоих электронов у одного атома: $:H_a H_b$ и $H_a H_b:$. Тогда мы получим расчетную кривую 4, которая еще ближе к экспериментальной.

В принципе, идя по пути дальнейшего усложнения волновой функции, можно ценой больших математических трудностей получить прекрасное совпадение расчетной кривой с экспериментальной.

Для нас же важно то, что метод ВС позволяет объяснить происхождение химической связи, описывая делокализацию связывающих электронов за счет их взаимного обмена. Качественно метод ВС в какой-то степени близок доэлектронным представлениям химиков о валентности в виде традиционной черточкой — здесь валентный штрих олицетворяется двумя спаренными электронами. В простейшем случае эти пары электронов образуются из неспаренных электронов атомов — партнеров по связи, каждый из которых «поставляет» по одному неспаренному электрону и по одной вакантной орбитали на одну связь. Соответственно, в основе нашего применения метода ВС к любым объектам лежит подсчет числа вакантных валентных орбиталей и числа неспаренных электронов у взаимодействующих атомов. Эту процедуру можно схематически разбить на следующие этапы.

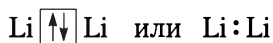
1. Выбор валентных орбиталей атомов, которые удобно изобразить в виде клеток. Фактически это то же самое, что и выбор базисного набора АО в методе МО.

2. Распределение валентных электронов по валентным орбиталям, т.е. заполнение клеток-орбиталей стрелками-электронами с соблюдением принципа минимума энергии и принципа Паули.

3. Учет возможного увеличения числа неспаренных электронов за счет возбуждения одного (или нескольких) из спаренных электронов на ближайшую по энергии вакантную валентную орбиталь (орбитали).

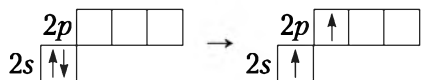
4. Подсчет числа связей, образующихся за счет спаривания друг с другом неспаренных электронов разных атомов. При этом следует учитывать, что между двумя атомами возможно образование одной σ - и двух π -связей.

Описание двухатомных молекул по методу ВС. Обратимся к конкретным примерам. Для двухатомных молекул элементов второго периода выбор валентных орбиталей тривиален: все атомы имеют по четыре валентные орбитали (одна $2s$ и три $2p$), а число электронов на них равно номеру группы в периодической системе. Так, в молекуле Li_2 каждый атом поставляет по одному $2s$ -электрону, и связь осуществляется одной парой электронов:



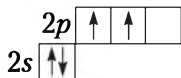
т.е. практически полностью повторяется картина образования связи в молекуле водорода. Фактически к молекуле Li_2 можно отнести почти все, что было сказано выше о молекуле водорода с той разницей, что у каждого атома лития имеется осто́в из двух внутренних электронов ($1s^2$), который не дает чужой электронной плотности глубоко проникать в объем атома, тем самым ограничивая перекрывание валентных орбиталей. Энергия связи в молекуле Li_2 равна 107 кДж/моль, а межъядерное расстояние 0,267 нм (у H_2 432 кДж/моль и 0,074 нм соответственно).

У атома бериллия с конфигурацией $1s^2 2s^2$ в основном состоянии нет неспаренных электронов. С точки зрения метода ВС атом бериллия способен к образованию связей лишь после возбуждения (или «промотирования») одного из $2s$ -электронов на следующую по энергии вакантную орбиталь $2p$. Этот процесс можно изобразить схемой



Однако, несмотря на то что после промотирования атом бериллия имеет два неспаренных электрона, молекула Be_2 не образуется, так как даже энергия двойной связи $\text{Be}=\text{Be}$ не компенсирует затраты на возбуждение двух атомов, ибо в небольшой молекуле Be_2 с кратной связью очень велико межъядерное и межэлектронное отталкивание.

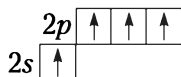
Другой интересный пример представляет молекула C_2 . Атомы углерода отличаются тем, что в них имеется по четыре электрона и по четыре орбитали:



Двух неспаренных электронов достаточно для образования двойной связи в молекуле $:\text{C}=\text{C}:$, но в ней каждый атом углерода обладает еще одной неподеленной парой электронов. Поэтому вместо молекулы C_2 обычно образуются соединения, в которых атом углерода использует все четыре валентных электрона.



После переноса с затратой энергии (*возбуждения* или *промотирования*) одного из $2s$ -электронов на $2p$ -орбиталь



атом способен к полному использованию своих валентных электронов и орбиталей — к образованию четырех ковалентных связей. Именно так построены кристалл алмаза и большинство многочисленных соединений углерода (см. гл. 6).

С точки зрения метода ВС образование связей во всех двухатомных гомоядерных молекулах элементов второго периода можно описать в форме табл. 3.1.

Кратность связей, измеряемая числом пар обобщенных электронов, во всех случаях совпадает с формальным порядком связей, который мы ранее (в параграфе 3.4) определили по методу МО. Некоторая трудность возникает с молекулами B_2 и O_2 — метод ВС в нашем упрощенном варианте в отличие от метода МО не объясняет наличия в них неспаренных электронов.

В дальнейшем нам не раз придется убедиться в том, что каждый из этих методов имеет свои преимущества, недостатки и предпочтительные области применения. Пока же мы видим, что метод МО более правильно переда-

Таблица 3.1

Описание связей в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго периода с точки зрения метода ВС

Молекула	Электронная конфигурация атома	Схема связи	Кратность связи
Li_2		$Li:Li$	1
Be_2		$:Be:Be:$	0
B_2		$:B:B:$	1
C_2		$:C::C:$	2
N_2		$:N::N:$	3
O_2		$:O::O:$	2
F_2		$:F::F:$	1
Ne_2		$:Ne::Ne:$	0

ет число неспаренных электронов, а метод ВС проще в применении, и при описании многоатомных молекул мы будем преимущественно пользоваться им.

3.6. Химическая связь в многоатомных молекулах

Очевидно, что те основные идеи, которые мы с успехом использовали при описании химических связей в двухатомных молекулах (делокализация электронов, полярность связей, зависящая от электроотрицательностей партнеров, образование кратных связей), мы вполне можем применить и к многоатомным молекулам. Принципиально новым моментом здесь оказывается взаимное расположение связей, определяющее форму молекул. Нам необходимо понять, почему, например молекула BeCl_2 линейная, SnCl_2 или H_2O — изогнутая, угловая и почему молекула BF_3 имеет форму плоского треугольника, а NH_3 представляет собой пирамиду (рис. 3.10).

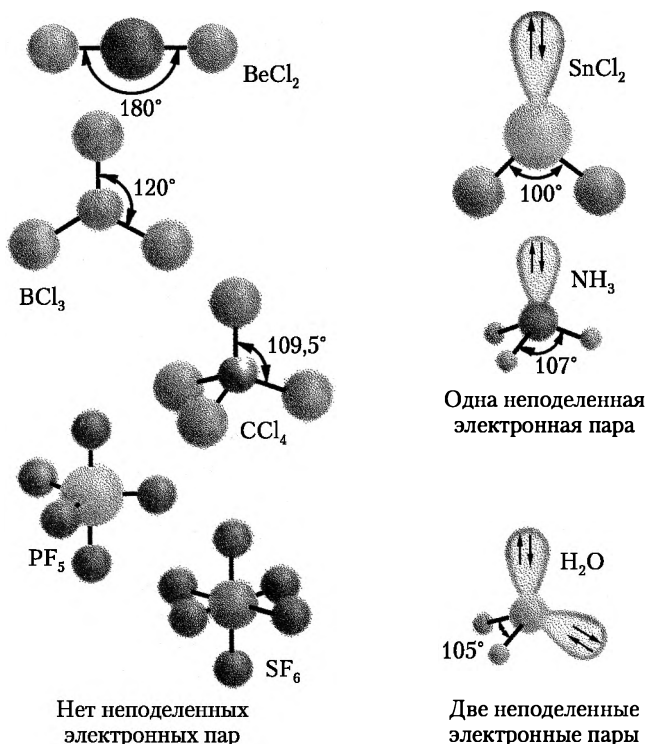


Рис. 3.10. Формы молекул

Гибридизация. Хотя, как мы уже знаем, молекула Be_2 неустойчива, бериллий образует многочисленные и вполне устойчивые соединения с другими элементами. Рассмотрим, например, линейную молекулу BeCl_2 . Атом бериллия в валентном состоянии способен к образованию двух связей за счет одного s - и одного p -электрона. Очевидно, что при этом должны получиться две разные по длине связи с атомами хлора, так как радиальное распределение этих электронов различно (см. рис. 2.10). Реальная же молекула BeCl_2 симметрична и линейна, в ней две связи Be—Cl совершенно одинако-



вы. Это значит, что они обеспечиваются одинаковыми по своему состоянию электронами, т.е. здесь атом бериллия в валентном состоянии имеет уже не один s - и один p -электрон, а два электрона, находящихся на орбиталях, образованных «смешением» s - и p -АО. С позиций квантовой механики эта ситуация отвечает новому набору решений уравнения Шредингера для атома, что вполне правомочно с точки зрения математики¹. Для нас важно, чтобы новые смешанные орбитали:

1) были эквивалентны друг другу по энергии и по способности перекрываться с s -орбиталями водорода;

2) давали в итоге линейную молекулу, т.е. были бы вытянуты под углом 180° друг к другу;

3) получались бы из s - и p -орбиталей бериллия.

Рисунок 3.11, а показывает, что этим требованиям отвечают сумма и разность s - и p_z -орбиталей атома бериллия (ось z направлена вдоль линии связи Cl—Be—Cl).

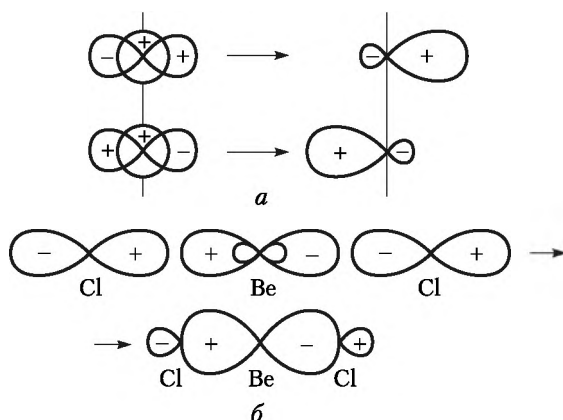


Рис. 3.11. Гибридные sp -орбитали в молекуле BeCl_2 :

а — образование двух sp -орбиталей из одной s - и одной p -орбитали;

б — образование связей в молекуле BeCl_2

Новый набор смешанных орбиталей носит название *гибридных орбиталей*, а сам прием смешивания — *гибридизацией* АО. Концепция гибридизации — это удобный описательный прием, который позволяет нам описать эквивалентные, определенным образом направленные связи, объективно существующие в природе.

Смешение одной s - и одной p -орбиталей, как в BeCl_2 , называется sp -гибридизацией. Две гибридные sp -орбитали локализованы вдоль одной прямой по разные стороны от ядра, их протяженность вдоль оси связи, а следовательно, и перекрывание с s -орбиталями атомов водорода больше, чем у «чистых» p - и s -орбиталей. Это создает оптимальные условия для образования линейной молекулы $\text{Cl}:\text{Be}:\text{Cl}$ с прочными направленными связями.

В принципе, возможна гибридизация s -орбитали не только с одной (sp), но и с двумя (sp^2), тремя (sp^3) или нецелым числом (sp^n , $n \leq 3$) p -орбиталей, так же как и гибридизация с участием d -орбиталей. В каждом случае гиб-

¹ Уравнение Шредингера относится к такому типу, для которого можно получить новые наборы решений, комбинируя старые.

ридные орбитали имеют определенную направленность, что способствует образованию молекул с определенными углами между связями, или валентными углами. Важнейшие типы гибридизации и форма соответствующих молекул показаны в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Важнейшие типы гибридизации и форма соответствующих молекул

Гибридизация	Форма молекулы	Валентный угол	Примеры
sp	Линейная	180°	BeCl_2 , HCN
sp^2	Треугольник	120°	BCl_3
sp^3	Тетраэдр	$109,5^\circ$	CH_4 , NH_4^+
dsp^2	Квадрат	90°	PtCl_4^{2-}
d^2sp^3	Октаэдр	90°	$\text{Cr}(\text{CO})_6$

Направленность химических связей. Концепцию гибридизации можно с успехом использовать для определения и предсказания формы молекул, однако в рамках метода ВС существует еще более простой подход — так называемая *теория отталкивания электронных пар валентной оболочки*. В ее основе лежит исключительно простая идея о том, что при образовании связей электронные пары располагаются так, чтобы отталкивание между ними было минимальным. Реализация этого подхода состоит в следующем.

1. Рассматривается многоатомная молекула AB_n , в которой центральный атом А связан с каждым из атомов В, одинаковых или разных, не связанных между собой. Можно распространить этот подход и на циклические и цепные молекулы, последовательно рассматривая их фрагменты типа AB_n .

2. Электроны, окружающие атом А, делятся на связывающие — по числу двухэлектронных связей с атомами В и на собственные электроны атома А, заселяющие попарно его валентные АО (так называемые неподеленные пары).

3. Минимуму отталкивания отвечает такое симметричное расположение всех электронных пар (и связывающих, и неподеленных) вокруг данного ядра, при котором они максимально удалены друг от друга.

Поясним поэтапное применение этого подхода на нескольких простых примерах, начиная с уже известной нам молекулы BeCl_2 .

1. Первый этап предельно прост — определение числа валентных электронов атома А. В валентной оболочке атома бериллия два электрона:



Вообще же для s -элемента их число равно номеру группы, а для p -элемента — номеру группы минус 10.

2. Далее определяется число электронных пар, связывающих и неподеленных, окружающих центральный атом. У атома бериллия в хлориде бериллия оба электрона образуют связывающие пары, спариваясь с электронами атомов водорода, — всего две связывающие пары и ни одной неподеленной.



3. На третьем этапе определяется форма молекулы. Для этого все электронные пары надо мысленно расположить симметрично вокруг централь-



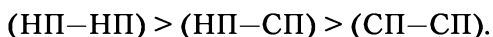
ного атома на одинаковом расстоянии от него и на максимальном расстоянии друг от друга. Как говорят, каждой электронной паре надо отвести координационное место. Направления к связывающим парам — это и есть направления химических связей. В молекуле BeCl_2 две связывающие пары, очевидно, должны расположиться на одной прямой, как это показано на предыдущей схеме, — молекула должна быть линейной.

В общем случае, если у центрального атома нет неподеленных пар, т.е. если число связей равно числу валентных электронов центрального атома, то молекула будет максимально симметричной. Отсюда, например, молекулы тригалогенидов бора должны иметь форму правильного треугольника, метана CH_4 — тетраэдра, пentaфторида фосфора PF_5 — тригональной бипирамиды, гексафторида серы SF_6 — октаэдра (см. рис. 3.10).

Если у атома есть одна или несколько неподеленных пар электронов, то им следует мысленно предоставить такие же места у центрального атома, как и связывающим парам. Например, в валентной оболочке молекулы SnCl_2 вокруг атома олова (14-я группа — четыре валентных электрона) по направлению к вершинам равностороннего треугольника располагаются три электронные пары — две связывающие (СП) и одна неподеленная (НП). В результате мы предсказываем нелинейную форму молекулы (см. рис. 3.10).

Действительно, эксперимент показывает, что молекула дихлорида олова нелинейна, валентный угол Cl-Sn-Cl составляет 100° . Это несколько более острый угол, чем тот, который мы бы ожидали, если все электронные пары вокруг атома бора будут расположены в виде равностороннего треугольника (120°). Теория отталкивания электронных пар позволяет несколько уточнить наше предсказание, если учесть определенные различия между связывающими и неподеленными парами: неподеленная пара (НП) — это «личные» электроны центрального атома, а связывающие пары (СП) делокализованы вдоль связи. Поэтому более сжатые электроны неподеленной пары будут сильнее отталкиваться друг от друга и займут больший сектор около центрального атома, чем связывающие электроны. Отсюда следует, что угол между связями в SnCl_2 должен быть меньше 120° , что на самом деле и наблюдается.

В целом очевидно, что отталкивание между разнотипными электронными парами валентной оболочки убывает в последовательности:



Например, для молекулы H_2O с четырьмя электронными парами (две СП и две НП) на этом основании мы можем не только определить угловую структуру, но и предсказать, что угол H-O-H меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ (экспериментальное значение $105^\circ 3'$). Читатель легко может самостоятельно предсказать структуру других молекул, перечисленных в упражнениях к этому разделу.

3.7. Донорно-акцепторная связь

Пользуясь методом ВС, мы до сих пор рассматривали связи, образованные за счет спаривания неспаренных электронов партнеров по связи, а роль неподеленных пар сводилась к влиянию на форму молекул, но в образовании связей они непосредственно не участвовали. Так, с помощью метода



ВС мы легко можем объяснить образование трех связей в молекуле NH_3 за счет трех неспаренных электронов атома азота и трех неспаренных электронов атомов водорода, по одному от каждого атома, причем у атома азота останется неподеленная пара электронов:



Аналогичным образом мы можем описать три связи в молекуле BF_3 , учтя промотирование одного из $2s$ -электронов бора на вакантную $2p$ -орбиталь, причем у атома бора останется вакантная орбиталь:



Однако оказывается, что эти два вещества, молекулы которых не имеют неспаренных электронов, активно взаимодействуют друг с другом, образуя продукт присоединения, или «аддукт» — от соответствующего английского слова. Молекула аммиака — донор — предоставляет для образования связи неподеленную пару электронов, а молекула фторида бора — акцептор — вакантную орбиталь, принимая (акцептируя) на нее эту неподеленную пару (рис. 3.12):

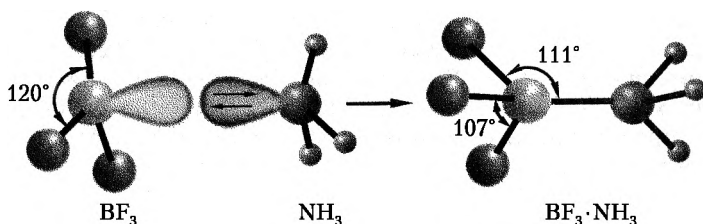
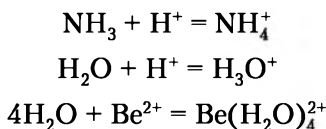


Рис. 3.12. Взаимодействие плоской молекулы BF_3 и пирамидальной молекулы NH_3 приводит к образованию аддукта $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, в котором молекула BF_3 теряет свое плоское строение

Образующиеся связи называются донорно-акцепторными (или иногда координационными). Можно продолжить примеры донорно-акцепторных взаимодействий:



Во всех этих случаях ни одна из взаимодействующих частиц не имеет неспаренных электронов. В этих примерах донорами являются молекулы NH_3 и H_2O , а акцепторами — ионы H^+ и Be^{2+} . Донорно-акцепторные связи в конечном счете ничем не отличаются от обычных ковалентных связей: все четыре связи $\text{N}-\text{H}$ в тетраэдрическом ионе аммония NH_4^+ и три $\text{O}-\text{H}$ связи в ионе оксония H_3O^+ эквивалентны друг другу во всех отношениях — по длине, полярности и прочности. Последний пример — с тетраэдрическим ионом $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, присутствующем в водных растворах солей бериллия, показывает, что донорно-акцепторных связей в молекуле или ионе может быть несколько.



3.8. Координационные соединения

Соединения, содержащие ионы типа $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, принято называть координационными или комплексными. Наряду с катионом $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ примерами комплексов могут служить анионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, входящие в состав красной и желтой кровяной соли, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соответственно. Координационные соединения включают многоатомные ионы (или молекулы) $\text{MX}_n^{\pm q}$, образованные центральным ионом (атомом) М, обладающим электроноакцепторными свойствами, и окружающими его электронодонорными частицами, ионами или молекулами Х, называемыми *лигандами* (что значит «связанный»). Лиганды могут быть разными или одинаковыми. Центральный ион связан с лигандами полярными ковалентными координационными связями, а связи между катионами и анионами в комплексной соли, как и в любой соли, носят преимущественно ионный характер.

В качестве лигандов могут выступать нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 и различные амины, фосфины, CO , C_2H_4 и многие другие) или анионы — одноатомные (F^- , Cl^- , S^{2-} , O^{2-} , N^{3-} и др.) и многоатомные (OH^- , CN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.).

Число n атомов (или ионов), составляющих ближайшее окружение центрального атома (или иона) М, называется его *координационным числом* (КЧ). Координационное число не обязательно равно числу химических связей между М и Х, так как связи М—Х могут быть как одинарными, так и кратными.

Название *комплексное соединение* или *комплекс* подчеркивает то обстоятельство, что такие частицы образованы из более простых. Деление на комплексные и «простые» соединения в значительной мере условно, так как не существует совершенно четкой границы между комплексами типа $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, с одной стороны, и SO_4^{2-} и SF_6 , с другой. Строению и свойствам комплексных соединений посвящена гл. 27, хотя, конечно, все законы, определяющие строение и реакционную способность любых соединений, едины.

3.9. Координационная теория

Основная заслуга в создании современных представлений о строении комплексных соединений принадлежит швейцарскому химику Альфреду Вернеру, сформулировавшему в 1893 г. (ему было 26 лет) основные положения *координационной теории*.

1. Многие элементы способны выступать в качестве комплексобразователей, проявляя при этом два типа валентности: главную, или, на современном языке, степень окисления, и побочную — координационное число.

2. Элемент-комплексобразователь стремится насытить и главную, и побочную валентности. Главная валентность насыщается только анионами, а побочная — как анионами, так и нейтральными молекулами.

3. Побочная валентность фиксирована в пространстве. Обычно для каждого координационного числа реализуется максимально симметричная структура комплекса. Так, координационному числу два обычно отвечает линейная структура, числу четыре — тетраэдр (но часто встречается и менее симметричный плоский квадрат), числу шесть — октаэдр (рис. 3.13).


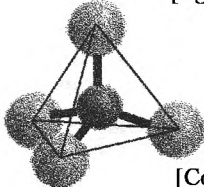
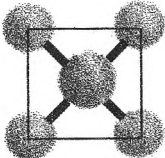
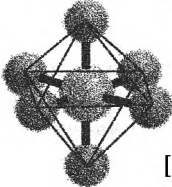
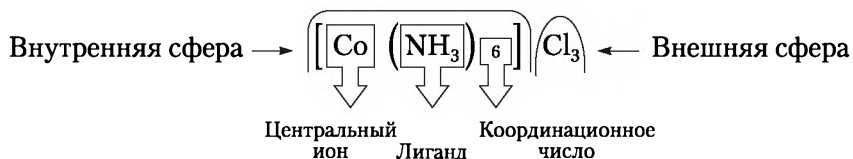
Комплекс	Координационное число	Структура
 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	2	Линейная
 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$	4	Тетраэдр
 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$	4	Плоский квадрат
 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$	6	Октаэдр

Рис. 3.13. Типичные структуры комплексов

Исходным материалом Вернеру служили состав комплексных соединений, число изомеров, общее число ионов, образующихся при диссоциации соли в растворе, определяемое по его электрической проводимости, а также число простых ионов, не входящих в комплекс, например ионов Cl^- , легко осаждаемых ионами серебра.

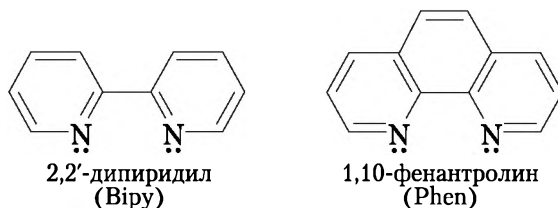
Поясним рассуждения Вернера на примере соли кобальта, известной в то время под названиями лутеохлорида (желтого), $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Величина молярной проводимости его раствора соответствует диссоциации на четыре иона, причем при взаимодействии с нитратом серебра легко осаждаются три иона хлора. С точки зрения Вернера этим данным отвечает формула лутеохлорида $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Главная валентность кобальта, или его степень окисления, равна трем и насыщена тремя ионами Cl^- , а побочная — координационное число — шести и насыщена шестью молекулами аммиака. Соль диссоциирует на три иона хлора плюс один комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, состоящий из центрального иона Co^{3+} и шести лигандов — молекул аммиака, присоединенных к нему через атом азота:



Определив число получающихся изомеров для большого набора различных комплексных соединений с координационным числом шесть, Вернер заключил, что лиганды в них расположены в вершинах октаэдра.

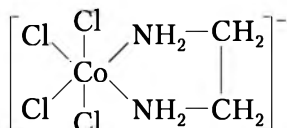


Лиганды, подобные H_2O , NH_3 или Cl^- , присоединяются (координируются) к центральному атому через один донорный атом. Такие лиганды называются *монодентатными* — «однозубыми» в переводе с латинского. Лиганды, занимающие два координационных места, носят название *бидентатных* («двухзубых»). Типичные бидентатные лиганды — этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (его принято сокращенно обозначать En) и более сложные диамины



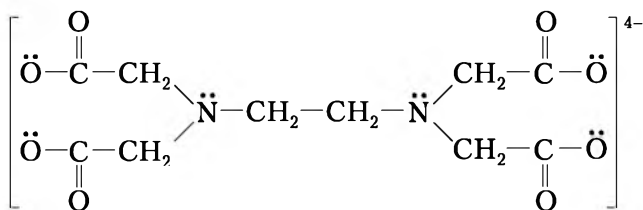
а также оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, глицинат $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ и другие аминокислотные анионы, дифосфины и т.д.

Присоединяясь к центральному атому, бидентатные лиганды соединяют две соседние координационные позиции, образуя замкнутый цикл, который называется *хелатным* (от англ. *chela* — клешня), например цикл кобальт — этилендиамин в комплексном анионе $[\text{CoEnCl}_4]^-$



Комплексы, содержащие хелатные циклы, отличаются повышенной устойчивостью. Их называют *хелатами*, а соответствующие лиганды — *хелатными* или *хелатирующими*.

К хелатирующим относятся не только бидентатные, но и *полидентатные* лиганды, занимающие более двух координационных мест и образующих несколько хелатных циклов. Известный гексадентатный лиганд, широко применяемый в аналитической химии, — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA):



Комплексы лантаноидов с EDTA используются при хроматографическом разделении этих элементов (гл. 30).

3.10. Номенклатура комплексных соединений

Исторически комплексные соединения сначала получали случайные названия, связанные чаще всего с их внешним видом или происхождением: красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

пурпуреохлорид кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и т.д. Позднее в связи с тем, что комплексные соединения весьма многочисленны и часто имеют сложный состав, возникла необходимость в специальной рациональной номенклатуре комплексных соединений. Если комплексное соединение представляет собой соль, то слева записывается катион (простой или комплексный), а за ним — анион. Комплексные ионы помещают в квадратные скобки, незаряженные комплексы можно записывать без квадратных скобок. Написание самого комплекса начинается с центрального иона, за которым следуют лиганды: сначала нейтральные, потом — отрицательно заряженные (ацидолиганды). Разные лиганды с одинаковыми зарядами располагают в порядке увеличения электроотрицательности первого элемента, с которого начинается его формула. Читают названия комплексных соединений, так же как и «простых» солей, начиная с аниона, а в названии самого комплексного иона сначала перечисляют лиганды (справа налево) с указанием их числа, а потом называют центральный ион с указанием степени окисления в именительном падеже, если речь идет о комплексном катионе, и в родительном в случае аниона:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид хлоропентаамминкобальта(III),
 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$ — дихлоротетрациано платинат(IV) натрия,
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ — дихлородиаминоплатина(II).

Если в названии лиганда есть числительное, то это название записывается в круглых скобках, а количество таких лигандов обозначается не латинскими, а греческими числительными: 2 — бис, 3 — трис, 4 — тетракис и т.д., например

$[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_2$ — хлорид трис(этилендиаммин)кобальта(II).

Резюме

В процессе химической реакции меняются числа связей, виды связей, энергии связей. Вы должны понимать, как и почему происходят эти изменения, а значит, хорошо разбираться в методах описания химических связей. Метод ВС проще для понимания, чем метод МО, но он менее информативен. Так, из его представлений не следует, что кратные связи включают σ - и π -связи, однако «валентный штрих» — черточка между связанными атомами, очень удобен при изображении графических формул молекул. В отличие от метода ВС метод МО легко объясняет кратность и энергетические характеристики связи. В дальнейшем изложении применяются оба метода, и вы должны понимать их язык.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое энергия химической связи — то, что выделяется при ее образовании, или то, что тратится на ее разрушение? Или это одно и то же?
2. Сколько МО должно образоваться из двух АО? Как на энергетической схеме расположены МО относительно исходных АО? Как взаимно расположены связывающая и разрыхляющая МО, образованные их тех же АО?
3. Для того чтобы могла произойти гибридизация орбиталей, они должны удовлетворять по крайней мере двум условиям. Каким?



Аналитические задания

1. С позиций метода МО дайте характеристику связи в молекуле HCl . Укажите: исходные АО, пространственную характеристику связи (σ или π), полярность, порядок.

2. С позиций метода ВС дайте характеристику связи в молекуле C_2 . Укажите: число связывающих и неподеленных электронных пар, число вакантных орбиталей, кратность и полярность связи.

3. Предскажите структуру молекул H_2S , AsH_3 , ClF_3 , CCl_4 , BrF_5 .

Задачи для самостоятельного решения

1. Пользуясь символами: «—» — двухэлектронная связь, «•» — электрон валентной оболочки атома, составьте схемы химических связей по методу ВС для молекул: BeCl_2 , NF_3 , SeF_4 , COCl_2 , HCN , SO_2 .

2. Пользуясь символами: «—» — двухэлектронная связь, «•» — электрон валентной оболочки атома, составьте схемы химических связей по методу ВС для ионов: CO_3^{2-} , NO_2^- , O_2^{2-} , NO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

3. Принято считать, что в молекуле Cl_2 кратность связи больше единицы за счет π_p — π_d взаимодействия. В рамках метода ВС покажите, какие орбитали и электроны участвуют в этом взаимодействии.

4. Пользуясь теорией ОЭПВО, предскажите геометрическое строение молекул:

а) BeCl_2 , SCl_2 , GaCl_3 , CS_2 , NF_3 , PH_3 , TeF_6 ;

б) SF_6 , SnCl_4 , ClF_3 , SeF_4 , SF_4 , HCOOH , AsF_5 , IF_5 .

5. Пользуясь теорией ОЭПВО, предскажите геометрическое строение ионов: PH_4^+ , NO_3^- , ClO_2^- , NH_2^- , NO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

6. Выпишите из ряда CH_4 , BF_3 , H_3O^+ , SF_4 , PCl_3 , AlH_4^- , GaI_3 , TeCl_4 , NH_3 , XeF_4 , AsF_4^- , ICl_4^- , AlCl_3 следующие частицы: а) тетраэдрические; б) треугольные; в) квадратные; г) пирамидальные; д) имеющие НП; е) не имеющие НП.



Раздел II

ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ



Глава 4

ЧТО ТАКОЕ ХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Изучив материал, изложенный в главе 4, обучающийся должен:

знать

- основные понятия и определения, связанные с химическими системами: гомогенные и гетерогенные системы, условия существования систем; фазовые равновесия веществ;

уметь

- различать гомогенные и гетерогенные, открытые, закрытые, изолированные системы;

- «читать» фазовые диаграммы;

владеть

- представлениями об условиях существования систем.

4.1. Основные понятия и определения

В химии, как в научных исследованиях, так и при ее практическом использовании, приходится иметь дело с колоссальным числом частиц — атомов, молекул или ионов. Одинаковые или разные, эти частицы объединяются вместе, образуя систему. Химическая система характеризуется семейством понятий, определений, формулировок, как содержательных (что есть что), так и формальных (каковы связи, соотношения между частями, элементами системы). Лишь в рамках такого семейства определений можно выразить основные принципы построения каждой конкретной системы и связей внутри нее.

Простейшими частями химической системы, вообще говоря, являются атомы, молекулы или ионы. Однако конкретная система образуется не из абстрактных атомов, а из вполне конкретных веществ, которые могут реагировать друг с другом, вступая в химические реакции. Очень важно не только то, из каких веществ состоит система, но и то, при каких условиях она находится. Невозможно рассматривать химическую систему в отрыве от условий, в которых она существует.

-
- **Химической системой** называется ограниченная часть пространства, включающая какие-либо вещества. Все, что не входит в систему, называется **внешней средой**.
-

Прежде всего система должна быть ограничена. Например, стеклянные стенки стакана, в котором слиты растворы реагирующих веществ, ограничивают химическую систему (рис. 4.1). Стальной баллон ограничивает находящийся в нем газ. В этих случаях границы системы очевидны.

Но часто систему ограничивают лишь мысленно: горящая свеча образует систему вместе с воздухом, в котором она горит, и система — пламя свечи — не имеет реальной границы, хотя мы видим пламя и можем говорить о его форме и размерах (рис. 4.2).

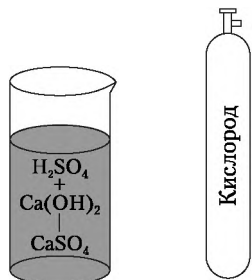


Рис. 4.1. Химическая система может быть ограничена стенками сосуда, в котором она находится:

а — раствор в стакане; *б* — газ в баллоне

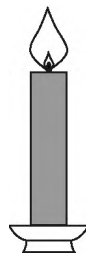


Рис. 4.2. Пламя горящей в воздухе свечи образует химическую систему, которая может быть ограничена только мысленно

Система может обмениваться с внешней средой веществами (массой) и энергией. Например, пламя свечи может существовать, если только в него поступает из внешней среды кислород, а продукты сгорания, в том числе и теплота, отводятся во внешнюю среду. Если система обменивается с внешней средой веществами (массой) и энергией, она называется *открытой*. Если обмена веществами не происходит — система называется *закрытой*. Если же нет обмена ни массой, ни энергией, тогда система называется *изолированной*.

Например, разбавленный раствор серной кислоты в открытом стакане (рис. 4.3) представляет собой открытую систему — в зависимости от температуры вода будет либо испаряться из раствора во внешнюю среду (за край стакана), если раствор нагревать, либо поглощаться серной кислотой из внешней среды (влажного воздуха за краем стакана), если раствор охлаждать.

Тот же раствор в запаянной ампуле — пример закрытой системы, а налитый в хороший термос, плотно закрытый пробкой, образует изолированную систему.

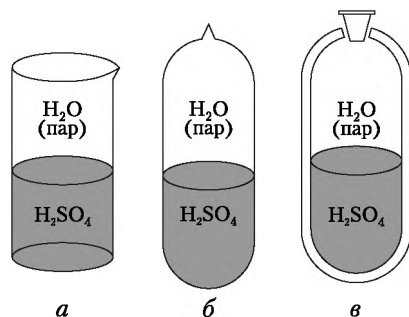


Рис. 4.3. Виды системы «раствор серной кислоты — водяной пар»:

а — открытая; *б* — закрытая; *в* — изолированная



4.2. Гомогенные и гетерогенные системы

В пробирку до краев налили раствор, например, сахара и заткнули пробкой так, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха (рис. 4.4).

В этом случае содержимое пробирки совершенно однородно: качественный и количественный состав одинаков во всех частях системы. Открыли пробирку, вылили половину раствора, вновь закрыли. Теперь содержимое пробирки состоит из двух частей: одна часть — раствор, вторая — воздух. Каждая из этих частей однородна по составу, но состав частей различен, и части разделены отчетливой границей раздела.

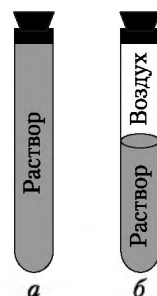


Рис. 4.4. Примеры систем:

а — однофазной;
б — двухфазной

-
- Однородная часть системы называется **фазой**.
-

Фазы отделяются друг от друга **границами раздела**. Полностью однородная система является **однофазной**.

В данном случае мы получили двухфазную систему. Жидкая фаза образована водой, в которой растворен не только сахар, но и составные части воздуха — азот, кислород и др. Воздух над раствором — смесь азота, кислорода, водяного пара и других газов — образует газовую фазу.

Твердые вещества, как правило, образуют самостоятельные фазы. Жидкости могут смешиваться, например, серная кислота и вода или бензин и керосин, а могут и не смешиваться, образуя две жидких фазы, например вода и бензин. Любая смесь газов всегда однофазна.

-
- Однофазные системы чаще называют **гомогенными**. Система, образованная двумя и более фазами, называется **гетерогенной**.
-

Фазы обычно разделяются по признаку агрегатного состояния на твердые, жидкие и газообразные. Кроме того, все фазы можно разделить на две категории — фазы постоянного состава и фазы переменного состава. Состав жидкой фазы — раствора сахара может в определенных пределах меняться. Например, можно изменить количество растворенного сахара, сделать раствор кислым, положив в него кусочек лимона, или щелочным, добавив щепотку соды. Изменение состава приведет и к изменению свойств жидкой фазы.

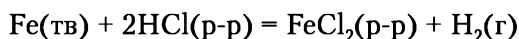
Точно так же может измениться состав газовой фазы над раствором. В зависимости от температуры будет изменяться количество водяного пара, меняться содержание кислорода и азота потому, что их растворимость по-разному зависит от температуры. Раствор и газ над ним — это *фазы переменного состава*.

Твердые фазы, например малорастворимые соли, как правило, имеют определенный и неизменный состав — это *фазы постоянного состава*. При любых превращениях в системе может меняться только масса таких фаз, но их качественный и количественный состав остается все время неизменным.

4.3. Условия существования систем

Любая химическая система существует в каких-то условиях: при определенных температуре и давлении, при определенной напряженности гравитационного, магнитного, электрического и электромагнитного полей.

На столе в пробирке при обычных условиях идет реакция



Но что значит «обычные условия»? Их легко перечислить: температура — комнатная, т.е. около 20°C , давление — атмосферное, т.е. около 101 кПа, ускорение силы тяжести — в среднем около $9,8 \text{ м/с}^2$, напряженность магнитного поля — в среднем около 40 А/м, напряженность электрического поля — в среднем около 130 В/м, освещенность видимым светом — в среднем около 500 лк.

Все эти параметры настолько привычны, что мы зачастую забываем про них, особенно про действие полей. Но теперь уже реально исследуются различия в протекании химических реакций на Земле и в невесомости.

Как, например, будет реагировать железо с кислотой в невесомости в отсутствие гравитационного поля, когда железо не будет тонуть в кислоте, а водород не будет выделяться из жидкой фазы?

Во многих методах исследования используются очень сильные магнитные и электрические поля. В условиях интенсивного облучения рентгеновскими лучами, ультрафиолетовым и даже видимым светом многие системы ведут себя иначе, чем при обычных условиях (см. параграф 11.11).

Рассмотрим действие двух факторов — температуры и давления, которые меняются в широких пределах не только по желанию экспериментатора, но и просто во время прохождения реакции.

4.4. Фазовые равновесия веществ

В зависимости от условий вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний — твердом, жидком или газообразном. Эта зависимость отражается фазовой диаграммой, которую для чистых веществ изображают в координатах «давление — температура» и называют P — T -диаграммой. Диаграмма показывает, во-первых, каковы границы температуры и давления, в которых вещество находится в определенном агрегатном состоянии,



Рис. 4.5. Фазовая диаграмма воды в окрестностях тройной точки

т.е. в определенной фазе, и, во-вторых, значения температуры и давления, при которых сосуществуют две или три фазы, образуемые данным веществом.

На рис. 4.5 приведена часть фазовой диаграммы воды. Линии 1, 2 и 3 делят все поле условий на три области в каждой из которых вода существует в какой-либо одной фазе.

I. Область низких давлений и высоких температур — область существования водяного пара.

II. Область высоких давлений и низких температур, — область существования твердой воды (льда).

III. Область высоких давлений и высоких температур — область существования жидкой воды.

Разумеется, конкретные значения «высоких» или «низких» давлений и температур зависят от природы вещества: на фазовой диаграмме золота они будут не такими, как на фазовой диаграмме ртути, но взаимное расположение трех упомянутых областей на всех диаграммах — воды, золота, ртути и др. — будет одинаково.

Линии отвечают условиям, при которых сосуществуют две фазы.

Линия 1 отвечает таким значениям P и T , при которых сосуществуют лед и пар. Она называется кривой насыщенного пара льда.

Линия 2 отвечает таким значениям P и T , при которых сосуществуют лед и жидкая вода. Давления при этом так велики, что пар существовать уже не может. Она называется кривой кристаллизации воды.

Линия 3 отвечает таким значениям P и T , при которых сосуществуют жидкая вода и пар. Это кривая насыщенного пара воды.

При неизменных P и T , отвечающих какой-либо точке на одной из этих линий, в системе может происходить только изменение масс сосуществующих фаз. Или иначе — произвольно изменить условия состояния равновесной двухфазной системы можно только после исчезновения одной из фаз. Например, воду в чайнике можно нагреть при давлении в 101 кПа (под атмосферным давлением воздуха) от комнатной температуры, при которой давление пара около 2 кПа, до 100°C (см. рис. 4.5). При этой температуре давление водяного пара, сосуществующего с жидкостью, достигнет давления, равного атмосферному, т.е. 101 кПа. Далее вся подводимая теплота будет тратиться на увеличение массы пара, а P и T в двухфазной системе внутри чайника будут оставаться неизменными. Температуру пара внутри чайника можно повысить (и испортить чайник) только после исчезновения жидкой воды и выхода в однофазную область пара.

Если же мы хотим сохранить фазовый состав системы (т.е. сохранить в системе обе фазы), то произвольному изменению одного из параметров — P или T — должно соответствовать строго определенное изменение другого. Эта взаимосвязь и отражается линиями двухфазного равновесия.

Все три линии пересекаются в точке A . Это совершенно особая точка на диаграмме, так как при этих условиях должны сосуществовать все три фазы.

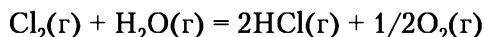
Точка A называется тройной точкой и характеризуется совершенно определенными, строго постоянными для каждого вещества значениями P и T .

Тройной точке воды соответствует $P = 0,612$ кПа и $T = +0,01^\circ\text{C}$, а тройная точка ртути находится при $P = 0,26$ Па и $T = -38,8^\circ\text{C}$.

Переход из одного агрегатного состояния в другое существенно меняет свойства веществ, и зачастую одни и те же вещества в разных фазах реагируют по-разному. Например, хлор реагирует с жидкой водой с образованием двух кислот:



но с парами воды реакция идет иначе:



Для того, чтобы понимать особенности реакций, протекающих в различных фазах, необходимо познакомиться с особенностями строения и поведения газов, жидкостей и твердых фаз, а также образуемых ими систем.

Резюме

Для того чтобы провести химическую реакцию, мы создаем химическую систему с определенным соотношением компонентов, которая находится при некоторых температуре и давлении, определяющих фазовый состав. В зависимости от условий в системе могут протекать разные реакции. При обсуждении проблем, которые будут рассматриваться в последующих главах, далеко не всегда оговариваются все условия, необходимые для полной характеристики реагирующей системы. Умение представить себе, как может реально выглядеть реагирующая система, во многих случаях поможет вам правильно понять обсуждаемую проблему.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Если система может быть однофазной, то чем различаются понятия «система» и «фаза»? Каково максимальное число фаз в гомогенной системе? Каково минимальное число фаз в гетерогенной системе?
2. Перед поваром стоят на плите три кастрюли, плотно закрытые крышками. В одной кипит вода, в другой варится каша, в третьей — борщ. Есть ли хотя бы под одной из крышек гомогенная система?
3. Может ли вода одновременно находиться в парообразном, жидком и твердом состояниях при одних и тех же условиях?

Аналитические задания

1. Как правильно назвать раствор хлорида натрия с массовой долей 3% (фаза переменного состава, фаза постоянного состава, фаза определенного состава)?
2. В трех закрытых колбах находятся: в первой — чистый воздух, во второй — чистый кислород, в третьей — чистый водород. Если хотя бы в одной колбе есть фаза переменного состава, то назовите ее.

Задачи для самостоятельного решения

1. При обычных условиях в колбе находится система, образованная: кислородом, азотом, оксидом углерода(IV). Определите, сколько фаз в этой системе.
2. Сколько и какие фазы будут существовать при нормальных условиях в системе, полученной смешением 2,24 л хлороводорода и 1,12 л аммиака?
3. Сколько и какие фазы будут существовать в реагирующей системе, полученной при нагревании карбоната кальция выше температуры его разложения?
4. При растворении ртути в азотной кислоте получаются нитрат ртути(II), оксид азота(II) и вода. Сколько и какие фазы будут существовать в реагирующей системе и будут ли среди них фазы постоянного состава?
5. Какие из перечисленных систем могут, а какие не могут быть гомогенными: 1) содержимое закрытой бутылки с кока-колой; 2) содержимое закрытой бутылки с молоком; 3) чай, налитый в стакан; 4) содержимое пустой кастрюли, закрытой крышкой; 5) налитый в стакан кофе, сваренный по-турецки; 6) содержимое закрытой банки с вишневым вареньем; 7) налитый в стакан прозрачный яблочный сок; 8) маринад для огурцов уже с солью, сахаром и уксусом, но еще без специй.



Глава 5

ГАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ

Изучив материал, изложенный в главе 5, обучающийся должен:

знать

- газовые законы; понятия: идеальный газ, идеальная смесь газов, реальные газы; способы определения молекулярных масс газов;
- особенности протекания химических реакций в газовой фазе;

уметь

- вычислять давление, объем, температуру, число молей идеального газа: при известных остальных характеристиках;

владеть

- принципами экспериментального определения молекулярной массы газа.
-

5.1. Газовые законы. Идеальный газ

Газовое состояние вещества отличается от твердого и жидкого прежде всего тем, что частицы газа, будь то атомы, молекулы или ионы, практически не «чувствуют» друг друга. Взаимодействие происходит только при столкновении частиц.

Если судить по внешним признакам, то *газ* — это такое состояние вещества, в котором оно не имеет ни собственного определенного объема, ни определенной формы.

Характерными свойствами любого газа являются стремление занять возможно больший объем и сильная зависимость объема от давления и температуры.

Опытным путем установлено, что объем любого газа зависит от трех параметров: температуры — T , давления — P и числа молекул — N . Известны законы, описывающие зависимость объема от каждого из трех параметров при постоянстве двух других.

1. **Закон Бойля — Мариотта:** при постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению:

$$V = \text{const} \cdot P, \text{ или } PV = \text{const} (T, N = \text{const}).$$

2. **Закон Гей-Люссака — Шарля:** при постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален абсолютной температуре:

$$V = \text{const} \cdot T, \text{ или } V/T = \text{const} (P, N = \text{const}).$$

3. **Закон Авогадро:** при постоянных температуре и давлении в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул:

$$V = \text{const} \cdot N, \text{ или } V/N = \text{const} (P, T = \text{const}).$$

Из закона Авогадро проистекает важное следствие: при одинаковых условиях молярные объемы всех газов одинаковы. Действительно, если $N = N_A$, то количество любого газа равно 1 молю. Обычно объемы газов относят к *нормальным условиям*: $P = 101\,325 \approx 1,013 \cdot 10^5$ Па (~ 101 кПа), $T = 0^\circ\text{C} = 273$ К. При нормальных условиях молярный объем газа $V_0 = 22,4$ л.

По мере того как возрастала точность измерений и расширялся диапазон изменяемых параметров — температуры и, особенно, давления — становилось все более ясно, что газовые законы носят приближенный характер и соблюдаются тем лучше, чем выше температура и ниже давление.

В процессе разработки молекулярно-кинетической теории газов для понимания общих законов ученые придумали гипотетический газ, который строго подчиняется газовым законам при любых температурах и давлениях. Этот газ называется *идеальным газом*. Для 1 моля идеального газа $PV/T = \text{const} = R$.

Постоянная R называется *универсальной газовой постоянной*. Численное значение R проще всего получить, измерив объем 1 моля газа при нормальных условиях:

$$R = (1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 22,4 \text{ л}) / (273 \text{ К} \cdot 1 \text{ моль}) = 8,31 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па} / (\text{К} \cdot \text{моль}) = 8,31 \text{ л} \cdot \text{кПа} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Для n молей идеального газа справедливо равенство $PV/T = nR$, или $PV = nRT$.

Поскольку $n = m/M$, где m — масса газа, а M — его молекулярная масса, то

$$PV = (m/M)RT. \quad (5.1)$$

Это уравнение, известное как *уравнение Менделеева — Клапейрона*, связывает все параметры, влияющие на состояние газа. В большинстве случаев принимается, что в газообразном состоянии все вещества ведут себя как идеальный газ при давлениях, близких к атмосферному (101 кПа) и ниже.

5.2. Идеальная смесь газов

В идеальном газе молекулы рассматриваются как материальные точки, размеры которых бесконечно малы по сравнению с расстоянием между ними. Кроме того, считается, что столкновения молекул идеально упруги, т.е. кроме передачи кинетической энергии никаких других взаимодействий между молекулами идеального газа не существует.

Поэтому при смешении двух разных идеальных газов, находящихся при одинаковых условиях (P и T), объем смеси точно равен сумме исходных объемов.

Представим себе два одинаковых сосуда, разделенные перегородкой (рис. 5.1). В одном из них находится идеальный газ А, другой пустой, в нем вакуум. Уберем перегородку. Объем системы увеличился в два раза. Количество газа не изменилось, следовательно, давление газа в общем объеме уменьшилось в два раза.



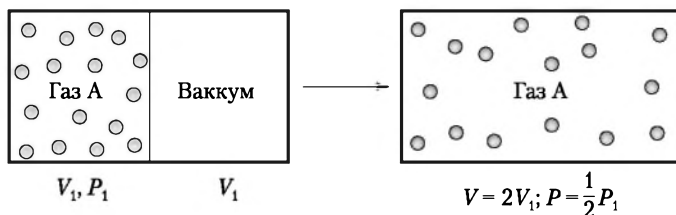


Рис. 5.1. Изменение давления идеального газа при расширении в пустоту

Повторим опыт, но заполним второй сосуд газом Б так, чтобы температура и давление обоих газов были одинаковы (рис. 5.2).

Уберем перегородку. Поскольку молекулы идеального газа «не чувствуют» присутствия других молекул, каждый из газов ведет себя так, как будто соседний сосуд пустой, и давление каждого газа уменьшается в два раза, но общее давление при этом сохраняется. Или иначе: если смешать 1 л газа А и 1 л газа Б, взятых при одинаковых условиях, то объем смеси будет точно равен 2 л.

Отсюда возникают два следствия.

1. Смесь идеальных газов ведет себя как идеальный газ.
2. В смеси идеальных газов каждый газ имеет такое давление, какое он имел бы, если бы один занимал весь объем.

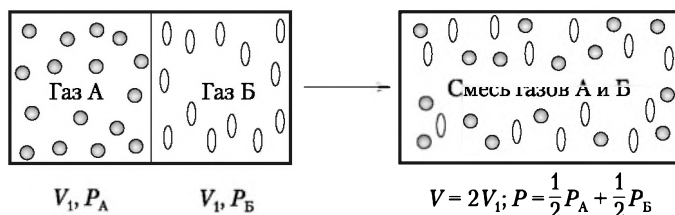


Рис. 5.2. Изменение парциальных давлений двух идеальных газов при смешении

Второе следствие известно как закон Дальтона, который предложил называть собственное давление газа в смеси парциальным давлением.

Парциальное давление данного газа пропорционально доле его молекул от общего количества молекул смеси (мольной доле):

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot X_i = P_{\text{общ}} \cdot n_i / n_{\text{общ}}$$

Мольная доля X_i есть отношение числа молей данного вещества n_i (или определенного вида частиц) к общему числу молей веществ (или частиц), находящихся в системе, $n_{\text{общ}}$.

Мольную долю можно относить либо ко всей системе, либо к какой-то фазе. В этом случае берется отношение числа молей данного вещества в этой фазе к общему числу молей веществ, образующих данную фазу. Сумма мольных долей всех веществ, образующих систему (или фазу), равна единице.

5.3. Реальные газы

В отличие от бесконечно маленьких молекул идеального газа молекулы реальных газов имеют вполне определенные размеры. Очевидно, что свойства реального газа будут приближаться к свойствам идеального, если рас-

стояния между молекулами существенно больше, чем размеры молекул. При обычных условиях расстояния между молекулами газа примерно в 10 раз больше диаметра молекул, поэтому собственный объем молекул составляет $\sim 10^{-3}$ от общего объема газа.

По мере увеличения давления расстояния между молекулами уменьшаются и общий объем газа приближается к собственному объему молекул. В этих условиях межмолекулярное взаимодействие становится заметным и пренебречь им уже нельзя.

Существуют многочисленные уравнения, описывающие поведение реальных газов при высоких давлениях, но наиболее распространено *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$(P + a/V^2)(V - b) = nRT.$$

Поправка a/V^2 учитывает межмолекулярное взаимодействие — если бы этого взаимодействия не было, то идеальное давление было бы больше, чем измеряемое на величину поправки:

$$P_{\text{ид}} = P_{\text{изм}} + a/V^2.$$

Поправка b учитывает собственный объем молекул в общем объеме газа. Так как объем молекул идеального газа равен нулю, то измеренный объем реального газа несколько больше. Тогда:

$$V_{\text{ид}} = V_{\text{изм}} - b.$$

Постоянные a и b зависят от природы газа.

5.4. Определение молекулярных масс газов

На основании закона Авогадро появилась возможность определения молярных масс тех веществ, которые могут быть переведены в газообразное состояние. Поскольку молярные массы численно равны относительным молекулярным массам, то обычно говорят, что таким путем определяют молекулярные массы веществ.

В основе метода лежит определение массы и объема некоторого количества газа. Далее возможны три пути.

1. Сравнение масс равных объемов двух газов при одинаковых условиях.

Этот путь удобен в том случае, когда экспериментатор имеет сосуд, точно калиброванный по объему (рис. 5.3). Его заполняют известным газом, например водородом, и взвешивают, а затем заполняют неизвестным газом X и вновь взвешивают. Если давление и температура в обоих случаях одинаковы, то по закону Авогадро число молекул обоих газов в данном случае одинаково. Следовательно, измеренные массы газов относятся так же, как молекулярные или молярные массы:

$$\frac{m_X}{m_{\text{H}_2}} = \frac{M_X}{M_{\text{H}_2}} = \frac{M_X}{2,02}.$$

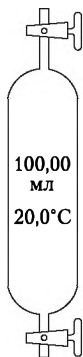


Рис. 5.3. Газовая пипетка — прибор для отбора точного объема газа

Отношение масс равных объемов двух газов называют плотностью одного газа по второму и обозначают D . Если плотность определена по водороду, то $m_x/m_{H_2} = D_{H_2} = M_x/2,02$, или с округлением $M_x = 2D_{H_2}$.

2. Сравнение измеренного объема, приведенного к нормальным условиям (V_0), с мольным объемом газа 22,4 л. Так как масса газа определена:

$$m_x/V_0 = M_x/22,4,$$

отсюда

$$M_x = 22,4m_x/V_0.$$

3. Непосредственное вычисление M_x из данных опыта, в котором определяются масса, объем, температура и давление неизвестного газа. Тогда из уравнения (5.1) имеем

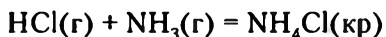
$$M_x = (m_x/PV)RT.$$

На этом пути можно проделать измерения при нескольких значениях давления и экстраполировать результат на $P = 0$, т.е. на состояние идеального газа.

5.5. Химические реакции в газовой фазе

Когда реакция протекает в гомогенной системе, выделение нужного продукта из газовой смеси представляет во многих случаях сложную проблему. Конечно, если возникает серьезная практическая необходимость проведения реакции именно в газовой фазе, то так или иначе проблема разделения решается. Например, при синтезе аммиака из азота и водорода целевой продукт — аммиак — извлекается из смеси газов путем ее охлаждения. Аммиак конденсируется в жидкость гораздо легче, чем азот и водород.

Этот путь разделения — конденсация одного из газов — широко используется в химической практике, но по сути своей это путь выделения одного из веществ в самостоятельную фазу, т.е. превращение гомогенной системы в гетерогенную. Выделение вещества из газовой фазы — удобный путь получения этого вещества. Например, при реакции



целевой продукт выделяется из газовой фазы в самостоятельную твердую фазу, тогда как возможные примеси HCl или NH_3 остаются в газе и могут быть легко удалены.

Резюме

Необходимо понять два положения. Во-первых, при давлениях, близких к атмосферному, газы и их смеси можно считать идеальными. Во-вторых, состав газовых смесей удобно выражать через парциальные давления. Эти положения широко используются при обсуждении проблем химической кинетики и химического равновесия. Загляните в эти главы, и вы увидите, насколько важно знать и понимать сущность понятия парциального давления.



Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Как вы считаете, какой из газов: хлор, аммиак, гелий или фторид серы(VI) — по поведению ближе всего к идеальному газу?
2. При нормальных условиях приготовлена смесь азота с водородом, в которой парциальное давление водорода в три раза больше, чем азота. В процессе синтеза аммиака эту смесь сильно сжимают и нагревают. Что при этом меняется: парциальные давления или их отношение?
3. Азот на 13% легче кислорода, но состав атмосферы мало меняется с высотой. Как вы полагаете, почему это так?

Аналитические задания

1. Объемные доли основных газов воздуха составляют: азота — 0,78, кислорода — 0,21 и аргона — 0,01. Оцените парциальные давления этих газов в воздухе при нормальных условиях.
2. При некоторых расчетах плотностей газов удобно пользоваться средней молекулярной массой воздуха, которая считается равной 29 г/моль. Зная состав воздуха (он приведен в предыдущем вопросе), найдите его среднюю молекулярную массу.
3. Может ли парциальное давление быть больше общего давления?

Пример решения задачи

Для приготовления эталонной смеси для анализа в газовую пипетку вместимостью 100,00 мл ввели 80,00 мл водорода, находящегося под давлением 102,0 кПа и при температуре 17,6°C, и 20,00 мл азота, находящегося под давлением 100,8 кПа и при температуре 19,3°C. Смесь выдержана при стандартной температуре. Найдите общее давление смеси, объемные доли и парциальные давления отдельных газов.

Решение. Начнем с парциальных давлений. По определению надо найти давление каждого газа в объеме смеси при температуре смеси, равной 25,0°C = 298 K. Тогда

$$P(\text{H}_2)_{\text{исх}} \cdot V(\text{H}_2)_{\text{исх}} / T(\text{H}_2)_{\text{исх}} = P(\text{H}_2)_{\text{см}} \cdot V_{\text{см}} / T_{\text{см}}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} P(\text{H}_2)_{\text{см}} &= P(\text{H}_2)_{\text{исх}} \cdot V(\text{H}_2)_{\text{исх}} \cdot T_{\text{см}} / [T(\text{H}_2)_{\text{исх}} \cdot V_{\text{см}}] = \\ &= 102,0 \cdot 80,00 \cdot 298 / [(17,6 + 273) \cdot 100,00] = 83,68 \text{ кПа}; \end{aligned}$$

$$P(\text{N}_2)_{\text{см}} = 100,8 \cdot 20,00 \cdot 298 / [(19,3 + 273) \cdot 100,00] = 20,55 \text{ кПа}.$$

Общее давление смеси равно

$$P(\text{H}_2)_{\text{см}} + P(\text{N}_2)_{\text{см}} = 83,68 + 20,55 = 104,23 \text{ кПа}.$$

Объемные доли равны мольным долям, которые суть отношения парциальных давлений к общему:

$$\varphi(\text{H}_2) = P(\text{H}_2)_{\text{см}} / P_{\text{общ}} = 83,68 / 104,23 = 0,803; \quad \varphi(\text{N}_2) = 0,197.$$

Можно найти объемные доли и как отношение объемов газов в смеси к общему объему:

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2)_{\text{см}} &= P(\text{H}_2)_{\text{исх}} \cdot V(\text{H}_2)_{\text{исх}} \cdot T_{\text{см}} / [P(\text{H}_2)_{\text{см}} \cdot P_{\text{общ}}]; \\ \varphi(\text{H}_2) &= V(\text{H}_2)_{\text{см}} / V_{\text{общ}} = 102,0 \cdot 80,00 \cdot 298 / 290,6 \cdot 104,23 \cdot 100,00 = 0,803. \end{aligned}$$

Ответ. $P_{\text{общ}} = 104,23 \text{ кПа}$; $P(\text{H}_2)_{\text{см}} = 83,68 \text{ кПа}$; $P(\text{N}_2)_{\text{см}} = 20,55 \text{ кПа}$; $\varphi(\text{N}_2) = 0,197$. $\varphi(\text{H}_2) = 0,803$.



Задачи для самостоятельного решения

1. В сложной смеси парциальные давления двух газов равны. Что еще равно: их массовые доли, их объемные доли, их мольные доли, их количества (числа молей), их массы, их объемы?

2. Смешаны равные объемы СО ($P = 100$ кПа, $T = 27^\circ\text{C}$) и кислорода ($P = 108$ кПа, $T = 27^\circ\text{C}$). Определите парциальные давления газов.

3. Была приготовлена смесь газов, состоящая из 5,55 л кислорода, взятого при 53,7 кПа и $37,0^\circ\text{C}$, 7,77 л гелия (75,8 кПа и 198,7 К), 3,33 л сероводорода (123,0 кПа и $32,0^\circ\text{C}$), и 4,44 л метана (91,1 кПа и 300,0 К). Объем смеси — 22,22 л и температура $66,6^\circ\text{C}$. Найдите парциальные давления всех газов в смеси и общее давление.

4. Парциальные давления метана и кислорода в смеси равны соответственно 562,4 мм рт. ст. и 74,74 кПа. Объем смеси уменьшили в три раза. Выразите новые парциальные давления газов в атмосферах.

5. При стандартном давлении парциальное давление аргона в воздухе равно 0,94 кПа. Какой объем воздуха необходимо переработать для того, чтобы получить 1 л аргона при стандартных условиях?



Глава 6

ТВЕРДЫЕ СИСТЕМЫ

Изучив материал, изложенный в главе 6, обучающийся должен:

знать

- что такое твердое агрегатное состояние и кристаллическое состояние вещества, химические связи в кристаллах, твердые растворы, реальные кристаллы, аморфные тела и стекла, твердые фазы переменного состава;
- особенности твердофазных химических реакций и общие свойства кристаллов: электронное строение, изоморфизм;

уметь

- изобразить основные типы кубических решеток;
- определить положения тетраэдрических и октаэдрических пустот в плотнейших упаковках сферических частиц;
- объяснить происхождение и строение фаз переменного состава;

владеть

- основными представлениями зонной теории кристаллов.
-

6.1. Твердое агрегатное состояние

В определенном смысле твердое состояние представляет собой прямую противоположность газообразному. В газах изменение внешнего давления в два раза вдвое меняет объем, а силы взаимодействия между молекулами настолько малы, что чаще всего ими можно пренебречь. В твердых телах изменение давления в тысячи раз приводит к изменению объема всего на доли процента, а силы взаимодействия между частицами настолько велики, что чаще всего нашими воздействиями на твердое вещество можно пренебречь. Следует подчеркнуть, что термин «твердое тело», отличающий состояние вещества от жидкости и газа, весьма неопределенен, поскольку одно вещество может образовывать несколько, порой весьма различных по свойствам твердых тел. Наиболее характерные и известные примеры — графит и алмаз — два твердых тела, образуемых углеродом, или красный и белый фосфор. Диоксид кремния SiO_2 образует несколько кристаллических тел и кварцевое стекло — аморфное твердое тело.

-
- В повседневной практике **твердое состояние вещества** — это такое состояние, в котором оно имеет собственный объем и собственную форму.
-

Практически все вещества могут существовать в виде нескольких твердых тел. Реакционная способность и другие свойства этих тел, как правило, различны, и всегда необходимо указывать, какая именно форма имеется в виду в каждом конкретном случае. В то же время при обсуждении хими-



ческих реакций точное состояние во многих случаях не существенно, и на практике часто применяют обозначение (тв), отличая им твердое вещество от жидкости, газа или раствора.

В науке, подобно тому как идеальному газообразному состоянию соответствует гипотетический идеальный газ, идеальному твердому состоянию соответствует гипотетический идеальный кристалл.

6.2. Кристаллическое состояние вещества

Между любыми материальными частицами, будь то атомы, молекулы, ионы или элементарные частицы, действуют два типа сил взаимодействия — силы притяжения и силы отталкивания. Когда частицы удалены друг от друга на большое (по сравнению с их размерами) расстояние, тогда и энергия притяжения, и энергия отталкивания равны нулю. При уменьшении расстояния между частицами сначала возникают силы притяжения — это могут быть силы взаимодействия разноименных зарядов ионов, дипольных моментов молекул, мгновенных диполей, возникающих при движении электронов в атомах, и т.д. Энергия системы при этом понижается, и частицы самопроизвольно сближаются. Однако на очень малых расстояниях, сравнимых с размерами электронных оболочек атомов и молекул, возникают мощные силы отталкивания электронных облаков, и дальнейшее сближение частиц приводит к резкому повышению энергии. В результате при определенном расстоянии между частицами (r_0) общая энергия взаимодействия проходит через минимум, который определяет равновесное расстояние между частицами. Схематически энергия взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния между ними показана на рис. 6.1.

При низких температурах, когда кинетическая энергия частиц достаточно мала, силы притяжения удерживают молекулы вместе на таких расстояниях друг от друга, при которых силы отталкивания равны силам притяжения.

Если частицы, образующие кристалл, одинаковы, например атомы металлов или благородных газов, то в кристалле они располагаются так, чтобы максимально плотно заполнить объем. В этом случае можно считать, что частицы касаются друг друга — осуществляется их плотнейшая упаковка. Возможны два варианта плотнейшей упаковки одинаковых сферических частиц — шаров.

Выберем в слое шаров (рис. 6.2) произвольную частицу, назовем ее центральной и обозначим «Ц» — на рисунке она заштрихована.

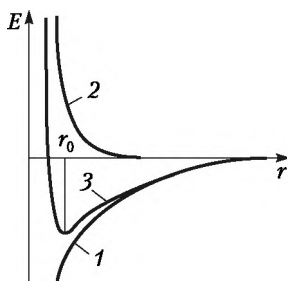


Рис. 6.1. Энергия притяжения и отталкивания двух частиц:

- 1 — энергия притяжения частиц; 2 — энергия отталкивания частиц;
3 — результирующая энергия взаимодействия частиц

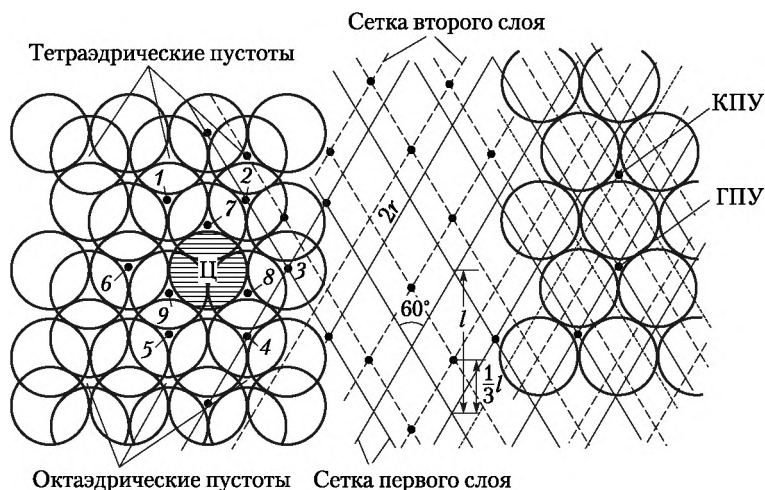


Рис. 6.2. Два типа плотнейшей упаковки шаров

На рисунке видно следующее:

- 1) любая частица окружена в слое шестью другими (обозначим их 1—6);
- 2) поверхность слоя неровная, она состоит из горбов и впадин. Каждая частица — горб, между любыми тремя соприкасающимися частицами — впадина;

3) расположение шаров в слое может быть представлено в виде сетки из перекрещивающихся линий, в точках пересечения которой располагаются центры шаров. Эти точки называются узлами сетки.

Поскольку все ячейки сетки одинаковы, то для описания геометрического расположения шаров в слое достаточно указать параметры одной ячейки. В данном случае ячейка представляет собой ромб с острым углом, равным 60° , и длиной стороны, равной удвоенному радиусу шара. Шары второго слоя будут располагаться во впадинах первого. Вокруг центральной частицы имеется шесть впадин, но расстояние между ними чуть больше радиуса шара. Поэтому во втором слое с центральной частицей будет соприкасаться не шесть, а только три частицы (7, 8, 9). На рисунке видно, что три шара второго монослоя могут расположиться двумя способами: во впадинах между Ц, 1, 2; Ц, 3, 4; Ц, 5, 6 или во впадинах Ц, 2, 3; Ц, 4, 5; Ц, 1, 6. По отношению к частице Ц оба варианта совершенно одинаковы, и сетка второго слоя смещена относительно сетки первого на $1/3$ длины большой диагонали ромба ($\frac{1}{3}l$). В правой части рисунка показано расположение нескольких ча-

стиц второго слоя. Хорошо видно, что для шаров третьего слоя существует два разных, не эквивалентных расположения, влияющих на дальнейшее формирование решетки. Один вариант возникает, если шар поместится во впадину, обозначенную КПУ, и тогда сетка третьего слоя сдвинется еще на $\frac{1}{3}l$.

В этом случае сетка четвертого слоя обязательно совпадет с сеткой первого.

Другой вариант возникает, если шары третьего слоя располагаются во впадинах, обозначенных ГПУ. В этом случае сетка третьего слоя совпадает с сеткой первого, а сетка четвертого — с сеткой второго. Таким образом,



при максимально плотной упаковке одинаковых шаров возникают два типа чередования шаров в кристалле: тип 1, 2, 1, 2, 1, 2 и тип 1, 2, 3, 1, 2, 3, 1, 2, 3. Упаковка первого типа называется гексагональной плотной упаковкой (ГПУ), второго — кубической плотной упаковкой (КПУ).

Даже при плотнейшей упаковке шаров три шара одного слоя и один другого образуют систему, скрывающую пустоту. Центры этих четырех шаров расположены в вершинах тетраэдра, поэтому пустота, заключенная между четырьмя сферами, называется *тетраэдрической пустотой*. Кроме того, три шара одного слоя и три шара другого могут расположиться так, что между ними тоже сохранится пустота. В этом случае образуется *октаэдрическая пустота* (рис. 6.3).

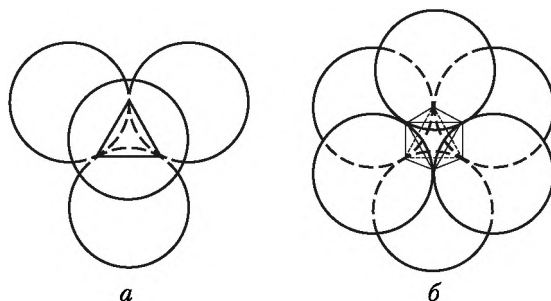


Рис. 6.3. Пустоты в плотнейшей упаковке шаров:

а — тетраэдрическая; б — октаэдрическая

Роль пустот становится чрезвычайно важной в том случае, если частицы, образующие кристалл, не одинаковы по размерам (например, разноименные ионы). Тогда частицы с большим радиусом располагаются так, чтобы получилась плотная упаковка, а меньшие частицы располагаются в пустотах этой упаковки.

Совокупность сеток, отвечающих всем слоям частиц кристалла, представляет собой пространственную систему, которая называется *кристаллической решеткой*. Характеристика сетки может быть дана указанием параметров ячейки — размером сторон и величин углов. Точно так же и объемную кристаллическую решетку можно охарактеризовать размерами и формой элементарной ячейки, представляющей собой минимальный фрагмент, полностью отражающий геометрию решетки и чередование частиц в кристалле.

Проще всего выглядит простая кубическая элементарная ячейка, в которой частицы расположены в вершинах куба. Существует множество типов кубических кристаллов, например кристаллы с кубической гранецентрированной или кубической объемноцентрированной решетками (рис. 6.4).

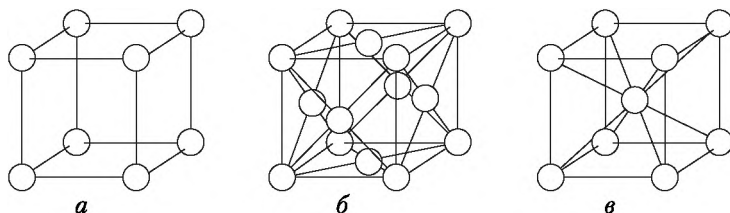


Рис. 6.4. Элементарные кубические ячейки:

а — простая; б — гранецентрированная; в — объемноцентрированная

6.3. Химические связи в кристаллах

По характеру химических связей между частицами кристаллы делятся на четыре типа: молекулярные, атомные, ионные и металлические. Разумеется, такое деление не является абсолютным. Оно лишь подчеркивает, каков характер связи, определяющей основные физико-химические свойства кристалла.

В узлах решетки молекулярных кристаллов находятся молекулы. Связь между молекулами осуществляется за счет сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса, и поэтому внутримолекулярные и межмолекулярные расстояния оказываются существенно разными. Например, в кристалле иода (рис. 6.5) внутримолекулярное расстояние I—I равно 0,267 нм, тогда как межмолекулярное расстояние примерно на 70% больше и составляет по разным направлениям от 0,36 до 0,44 нм.

Так как энергия вандерваальсова взаимодействия существенно меньше, чем энергия ковалентной связи в молекулах, молекулярные кристаллы легко распадаются на отдельные молекулы, и такие вещества плавятся и переходят в газообразное состояние при сравнительно низких температурах, как правило, не выше 300—400°С. Молекулярные кристаллы образуют такие вещества, как, например, водород, азот, иод, сера, вода, большинство органических веществ.

Классическим примером атомного кристалла является алмаз, структура которого показана на рис. 6.6.

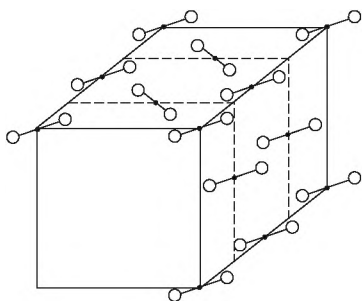


Рис. 6.5. Расположение молекул иода в молекулярном кристалле

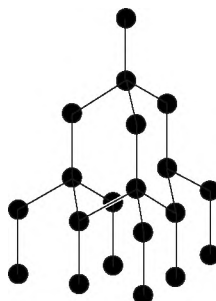


Рис. 6.6. Структура атомного кристалла алмаза

В кристалле алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами, находящимися на равных расстояниях от него. Все связи между атомами одинаковы как по длине, так и по энергии, и выделить какой-либо обособленный фрагмент в общей системе связей C—C невозможно. Иными словами, в атомном кристалле существует единая система химических связей, что приводит к отличию его свойств от свойств молекулярного кристалла.

Поскольку связи в атомном кристалле прочные, ковалентные, такие кристаллы разрушаются значительно труднее, чем молекулярные. Вещества, образующие атомные решетки, во многих случаях отличаются высокой твердостью, высокими температурами плавления и кипения. Например, алмаз — наиболее твердое из всех природных веществ.

Похожими свойствами обладает карбид кремния. Кристалл SiC можно рассматривать как кристалл алмаза, в котором половина атомов углерода заменена на атомы кремния.



Замена в решетке атомов углерода на атомы двух соседних с ним элементов бора и азота приводит к образованию изоэлектронной углероду системы нитрида бора BN, который, точно так же как и углерод, образует алмазную решетку, но с чередующимися атомами бора и азота (рис. 6.7). Как карбид кремния, так и нитрид бора по твердости приближаются к алмазу.

Ионный кристалл, пожалуй, наиболее распространенный тип кристалла. Ионная кристаллическая решетка образована чередующимися ионами с противоположными знаками. Кубический кристалл хлорида натрия — типичный представитель ионных кристаллов (рис. 6.8).

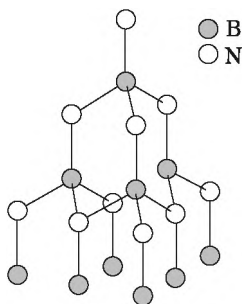


Рис. 6.7. Структура кристалла нитрида бора

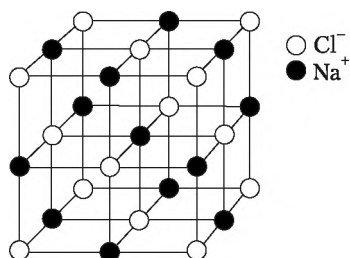


Рис. 6.8. Кристаллическая решетка хлорида натрия

На примере решетки NaCl хорошо видно, что в ионном кристалле невозможно выделить индивидуальную молекулу NaCl — все ионы кристалла взаимодействуют между собой. Любой ион натрия притягивает к себе все ионы хлора и отталкивает все остальные ионы натрия, находящиеся в кристалле.

Несмотря на некоторое сходство, между атомными и ионными кристаллами имеется существенное различие. В атомных кристаллах атомы связаны направленными, локализованными ковалентными связями. Именно эти связи определяют как число ближайших соседей данного атома, так и энергетические характеристики кристалла в целом. Так, в алмазе и алмазоподобных кристаллах все атомы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. В ионном кристалле каждый ион образует вокруг сферически симметричное электростатическое поле и кулоновскими силами взаимодействует со всеми остальными ионами кристалла. Число ближайших соседей данного иона определяется, во-первых, требованиями электронейтральности всего кристалла, и, во-вторых, — соотношением размеров ионов. Энергетической характеристикой ионного кристалла является энергия ионной кристаллической решетки.

-
- **Энергия ионной решетки** есть энергия образования 1 моль кристаллического вещества из свободных газообразных ионов.
-

Энергия ионной решетки существенно больше, чем энергия вандерваальсова взаимодействия в молекулярном кристалле, но сравнима (или несколько меньше) с энергией химических связей в атомном кристалле, поэтому разрушение ионного кристалла при нагревании происходит труднее, чем молекулярного, но, как правило, легче, чем атомного.

Металлические кристаллы уже по внешнему виду отличаются от кристаллов предыдущих типов. Характерный металлический блеск является их неизменным признаком. В отличие от других металлические кристаллы, как правило, пластичны, т.е. легко деформируются без разрушения, обладают высокой электро- и теплопроводностью. Поскольку кристаллы металлов построены из одинаковых сферических атомов, их решетки в большинстве случаев представляют собой плотнейшие упаковки: КПУ или ГПУ.

Для описания электронного строения всех перечисленных типов кристаллов создана теория, которая получила название зонной теории.

6.4. Электронное строение кристаллов

Современная теория электронного строения твердых тел — *зонная теория* — исходит из тех же представлений, которые лежат в основе метода молекулярных орбиталей. Поэтому полезно вернуться к параграфу 3.4 и повторить основы метода МО.

В представлении метода МО, сближение атомов приводит к образованию двух типов молекулярных орбиталей — связывающих и разрыхляющих, т.е. различающихся по энергии. Чем больше число взаимодействующих атомов N , тем больше МО и тем меньше разница в их энергиях (рис. 6.9).

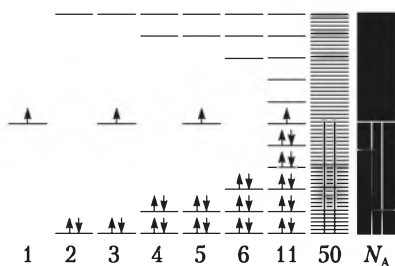


Рис. 6.9. Образование s -зоны в кристалле лития

При больших N образуется общая система орбиталей, называемая *энергетической зоной*, причем *ширина зоны*, т.е. разница энергий самой низкой и самой высокой МО, определяется природой атомов и межатомным расстоянием, но не зависит от N . На каждой МО может находиться не более двух электронов.

Если общее число электронов меньше, чем удвоенное число МО, то при температурах, близких к абсолютному нулю, электроны располагаются парами на низших уровнях, тогда как «верхняя» половина зоны оказывается вакантной (как это показано на рис. 6.10).

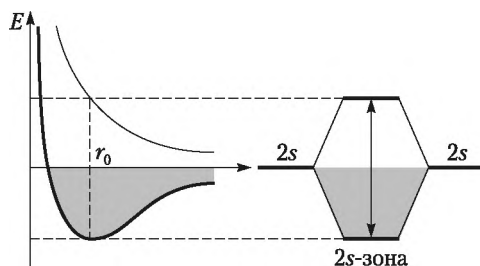


Рис. 6.10. Формирование полузаполненной s -зоны в кристалле лития

При таком заполнении зоны уже при 100–150 К часть электронов приобретает энергию, достаточную для того, чтобы перейти на более высокие уровни. Поскольку система МО, в которой делокализованы валентные электроны, определяется совокупностью АО всех атомов кристалла, неспаренные электроны в верхней части зоны могут свободно перемещаться от атома к атому по всему кристаллу, образуя так называемый *электронный газ*.

Энергетическая ширина зоны определяется межатомным расстоянием r_0 . В кристалле лития число электронов равно числу $2s$ -АО, но при низких температурах заполнена только половина всех уровней зоны, так как электроны располагаются по два на каждом уровне.

Электроны, различающиеся орбитальными квантовыми числами, образуют самостоятельные энергетические зоны — s -, p -, d -зоны. Ширина зоны зависит от межатомных расстояний в кристалле, и, при сближении атомов, нижняя граница верхней зоны должна пересечься с верхней границей нижней зоны, однако при реальных межатомных расстояниях в кристаллах (r_0) пересечение границ зон может произойти, а может и не произойти.

Зона, заполненная электронами, называется *валентной зоной*, а ближайшая к ней по энергии вакантная зона называется *зоной проводимости*. Если границы этих зон пересекаются, электроны из валентной зоны за счет энергии тепловых колебаний уже при обычных температурах могут переходить в зону проводимости и образовывать в ней электронный газ (рис. 6.11, а).

Если же границы зон не пересекаются, то между валентной зоной и зоной проводимости возникает *энергетическая щель*, в которой по условиям квантования электроны находиться не могут. Эта область получила название *запрещенной зоны*. *Ширина запрещенной зоны ΔE* равна разности энергий нижней границы зоны проводимости и верхней границы валентной зоны (рис. 6.11, б).

В кристалле бериллия $2s$ -зона и $2p$ -зона перекрываются. В кристалле алмаза $2sp^3$ -валентная зона и вакантная $3s$ -зона разделены запрещенной зоной — энергетической щелью шириной ΔE .

В *металлических* кристаллах границы зоны проводимости и валентной зоны при реальном межатомном расстоянии уже пересеклись, и электронный газ в зоне проводимости обеспечивает высокую тепло- и электропроводимость кристалла.

В кристаллах *диэлектриков* пересечение границ зон еще не наступило, и ширина запрещенной зоны велика — $\Delta E > 500$ кДж. В этих кристаллах электроны в зоне проводимости практически отсутствуют, а для их возбуж-

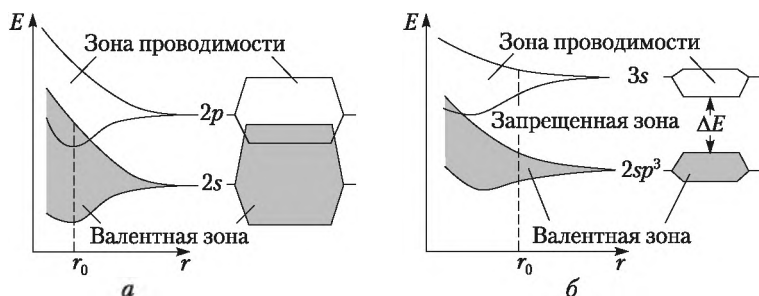


Рис. 6.11. Валентная зона и зона проводимости в кристаллах:

а — бериллия; б — алмаза

дения требуется такая большая дополнительная энергия, что кристалл разрушается раньше (например, плавится), чем создается заметная концентрация электронов в зоне проводимости.

Наконец, если $\Delta E \approx 100 \div 200$ кДж, то за счет дополнительного возбуждения заметное число электронов может «перескочить» запрещенную зону и перейти из валентной зоны в зону проводимости, создавая в ней электронный газ. Кристаллы, а точнее, вещества, обладающие такими свойствами, называются *полупроводниками*.

В используемых на практике полупроводниковых приборах возбуждение электронов производится нагреванием (на этом основаны терморезисторы), освещением (в фоторезисторах) или приложенной разностью потенциалов.

Зонная теория хорошо объясняет многие свойства твердых тел, такие как электро- и теплопроводность, хрупкость диэлектриков и пластичность металлов, большие различия в температурах плавления металлов и т.д.

Например, в кристаллах щелочных металлов количество валентных электронов мало и недостаточно для заполнения даже валентной зоны. Они не могут обеспечить прочных связей в кристалле, и щелочные металлы легко плавятся и испаряются.

В кристаллах переходных металлов центральной части периодической системы основная масса электронов находится в валентной зоне, обеспечивая прочные ковалентные связи между атомами, и лишь небольшая их часть переходит в зону проводимости. Электропроводности переходных металлов 4–6-й групп относительно невелики, но температуры их плавления очень высоки (см. параграф 28.6).

Ширина запрещенной зоны между *ns*- и *np*-зонами уменьшается по мере увеличения главного квантового числа *n*, поэтому в группах периодической системы металлические свойства возрастают при движении сверху вниз (см. параграф 17.7). Например, для элементов 14-й группы ширина запрещенной зоны ΔE и величина удельного электрического сопротивления ρ меняются следующим образом:

	C (алмаз)	Si	Ge	Sn	Pb
ΔE , кДж/моль	530	106	58	7	—
ρ , Ом·см	10^{16}	$2,4 \cdot 10^9$	47	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

При обычных условиях алмаз — диэлектрик, олово и свинец — металлы, а кремний и германий — полупроводники. Ширину запрещенной зоны можно уменьшить, сблизив атомы. Действительно, при давлениях в несколько мегапаскалей многие диэлектрики, в частности алмаз и кварц, переходят в металлическую форму.

В идеальном металлическом кристалле все валентные электроны делокализованы по всем атомам, а значит, направленные связи в таком кристалле полностью отсутствуют. Поэтому смещение атомов друг относительно друга происходит без разрыва каких либо связей — отсюда пластичность металлов.

В атомных кристаллах с прочными направленными ковалентными связями любое смещение атомов связано с разрывом связей, т.е. фактически



с разрушением кристалла. Деформация ионного кристалла приводит к существенному изменению электростатического взаимодействия ближайших ионов, и в местах деформации кристалл разрушается.

6.5. Общие свойства кристаллов. Изоморфизм. Твердые растворы

Рассмотрим некоторые общие характеристики кристаллических систем.

В любом кристалле независимо от характера и строения кристаллической решетки частица, находящаяся в узле решетки, имеет вполне определенное и характерное для данного кристалла число ближайших соседей. Так, в решетке алмаза каждый атом углерода имеет четыре ближайших соседа; в решетке NaCl каждый положительный ион окружен шестью отрицательными, и наоборот; в плотнейших упаковках большинства металлов каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Число частиц, составляющих ближайшее окружение данной частицы, называется ее *координационным числом* (КЧ), так же как и в молекуле или ионе (см. параграф 3.9).

Структура ионного кристалла определяется кулоновским взаимодействием, и каждый ион окружается максимально возможным числом ионов противоположного знака. В этом случае координационные числа определяются соотношением радиусов катионов и анионов и, как правило, больше, чем в атомных кристаллах, где координационные числа определяются прежде всего числом и гибридизацией валентных орбиталей взаимодействующих частиц.

Максимальные значения КЧ = 12 и даже КЧ = 14 осуществляются в плотнейших упаковках металлических и молекулярных кристаллов.

Характерной чертой всех кристаллов является *анизотропия* — многие их свойства (твердость, электропроводимость и др.) зависят от направления в кристалле.

В узлах кристаллической решетки частицы не закреплены абсолютно жестко, а совершают колебательные движения относительно положения равновесия. Наличие таких колебаний свидетельствует о том, что в кристалле между частицами еще остается некоторое свободное пространство. Изменение температуры и давления во многих случаях приводит к перестройке кристалла.

Переход вещества из одного состояния в другое называется *полиморфным превращением* (или переходом), а само явление — способность веществ существовать в нескольких состояниях с различной кристаллической структурой — *полиморфизмом*.

Например, углерод существует в форме алмаза и графита, диоксид кремния — в форме кварца, тридимита и кристобаллита. Привычная нам форма кристаллической воды — обычный лед — существует при давлениях ниже $2 \cdot 10^5$ кПа, а в интервале $2 \cdot 10^5$ — $2 \cdot 10^6$ кПа устойчивы еще по крайней мере шесть различных полиморфных модификаций льда, одна из которых плавится при 82°C под давлением $2,19 \cdot 10^6$ кПа.

Если два вещества имеют близкую химическую природу и близкие размеры частиц, образующих кристалл, то во многих случаях кристаллы обоих веществ по своей форме и строению оказываются одинаковыми — *изоморфными*. Образование различными веществами изоморфных кристаллов называется *изоморфизмом*. Это явление особенно характерно для ионных кристаллов.

Если расплавить смесь изоморфных хлорида и бромида калия, то при охлаждении получится гомогенная кристаллическая фаза $\text{KBr}_x\text{Cl}_{1-x}$. Такие твердые фазы, полученные путем взаимного замещения двух (или нескольких) индивидуальных твердых веществ, называются *твердыми растворами*.

6.6. Реальные кристаллы. Твердые фазы переменного состава

Как любой реальный газ в большей или меньшей мере приближается к идеальному газу, так и реально существующие кристаллы лишь в небольших своих фрагментах приближаются по свойствам к идеальному кристаллу, но даже и в этих идеальных «фрагментах» существуют дефекты структуры. Дефекты могут быть точечными, линейными и поверхностными. *Поверхностные дефекты* возникают в местах срастания упомянутых фрагментов. *Точечные дефекты* существуют в самих фрагментах. Их можно разделить на четыре типа:

- 1) отсутствие частицы в узле решетки — вакансии в решетке или «дырка»;
- 2) частица не в узле, а между узлами — междоузельная частица;
- 3) в узле решетки посторонняя частица — примесь замещения;
- 4) посторонняя частица в междоузлии.

Все типы данных дефектов показаны на рис. 6.12.

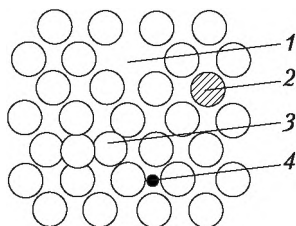


Рис. 6.12. Различные виды дефектов в кристаллических решетках:

1 — вакансия; 2 — примесная частица в междоузлии; 3 — примесь замещения;
4 — частица в междоузлии

Перемещение междоузельных частиц или частиц из узла в соседнюю вакансию определяет диффузию в кристаллах и электропроводимость ионных кристаллов.

Существование в кристаллах вакансий определяет возможность изменения состава кристалла и образования фаз переменного состава. Интервал составов, который может отвечать фазе с определенной кристаллической структурой, называется *областью гомогенности*. Для различных кристаллов величина области гомогенности колеблется в широких пределах. Например, для сульфида свинца — от $\text{PbS}_{0.995}$ до $\text{PbS}_{1.0005}$; а для оксида титана(II) — от $\text{TiO}_{0.59}$ до $\text{TiO}_{1.33}$. Существенно отметить, что кристалл, точно отвечающий составу $\text{TiO}_{1.00}$, имеет примерно по 15% вакантных позиций как атомов металла, так и атомов кислорода.

Таким образом, носителем свойств веществ, которые образуют решетки, отличные от молекулярных, т.е. атомные, ионные или металлические, является не молекула, а фаза.

По определению (см. параграф 4.2) фаза однородна во всех своих частях, хотя, как мы видели на примере FeO , может быть неоднородна на атомном



уровне. Именно это обстоятельство определяет переменный состав большинства твердых тел.

6.7. Аморфные тела и стекла

Помимо кристаллического состояния твердые вещества могут находиться в аморфном состоянии или в состоянии стекла.

Типичными представителями аморфных веществ являются пластмассы. Эти вещества построены, как правило, из больших и гибких молекул. Такие молекулы, состоящие из 10^4 – 10^6 атомов, легко изгибаются, переплетаются с другими молекулами, скручиваются в клубок. Во многих случаях между молекулами возникают дополнительные нерегулярные химические ковалентные связи.

Например, всем известный сейчас полиэтилен. Это, несомненно, твердое вещество, состоящее из молекул, молекулярная масса которых колеблется от $3 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^5$. При количестве звеньев в цепи таких молекулах порядка многих тысяч изгибы и переплетения молекул оказывают решающее влияние на структуру твердого полиэтилена (см. гл. 35).

Типичным представителем стекол служит кварцевое стекло. Оно почти всегда образуется при охлаждении расплавленного оксида кремния. По мере понижения температуры жидкости частицы стремятся расположиться друг относительно друга в соответствии с законом роста кристалла, и при достижении температуры кристаллизации (линии 2 фазовой диаграммы (см. рис. 4.5)) жидкость кристаллизуется. В то же время с уменьшением температуры уменьшается подвижность частиц — увеличивается вязкость жидкости. В жидкостях, характеризующихся разветвленной системой ковалентных связей, необходимое для возникновения «зародыша» кристалла и его последующего роста перемещение частиц происходит медленно. Именно в таких случаях возникает ситуация, когда существенное увеличение вязкости происходит раньше, чем начинается рост кристалла. В результате система затвердевает, но не превращается в кристалл, а сохраняется в виде переохлажденной жидкости — стекла.

Основные отличия свойств стекол, так же как и аморфных веществ, от свойств кристаллов обусловлены нерегулярностью расположения частиц.

В аморфных телах и стеклах сохраняется ближний порядок, но отсутствует дальний.

Например, в кварцевом стекле каждый атом кремния тетраэдрически окружен атомами кислорода, но, по сравнению с кристаллом, несколько искажены расстояния Si—O и углы Si—O—Si, что приводит к полному нарушению дальнего порядка (рис. 6.13).

Точно так же и в полиэтилене. Каждый атом углерода находится в тетраэдрическом окружении из двух других атомов углерода и двух атомов водорода: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, но взаимное расположение таких тетраэдров (взаимная ориентация плоских углов C—C—C) непредсказуемо.

В отличие от кристаллов аморфные вещества и стекла не имеют определенной температуры плавления — они размягчаются в достаточно широком интервале температур. Их характеризует изотропия свойств. Если разрушение кристалла происходит по межчастичным плоскостям и осколки кристалла ограничены плоскостями, то стекла разрушаются по произвольным направлениям и имеют, как говорят, раковистый излом.

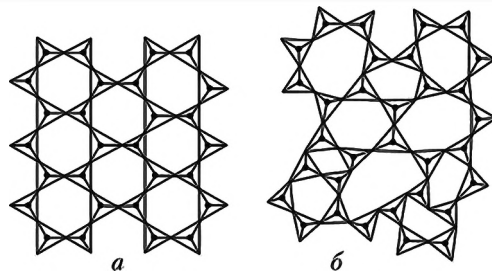


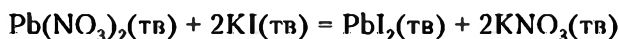
Рис. 6.13. Схематическое изображение структур диоксида кремния:
а — в кристаллическом; б — стеклообразном состояниях

С химической точки зрения одно и то же вещество в аморфном и кристаллическом состояниях различается, как правило, своей реакционной способностью. При одних и тех же условиях в аморфном или в стеклообразном состоянии вещества имеют больший запас внутренней энергии, чем в кристаллическом, и поэтому в таких состояниях они обычно более реакционно-способны.

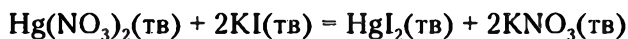
6.8. Твердофазные химические реакции

Взаимодействие твердых веществ друг с другом возможно только в точках их соприкосновения. Таких точек будет тем больше, чем больше степень измельчения реагирующих веществ. Именно поэтому твердые вещества, вводимые в любую реакцию, как правило, измельчают.

Твердые вещества, образующие атомные кристаллы, даже в тонко измельченном состоянии реагируют с большим трудом. Например, в кристаллическом состоянии карбид кремния SiC получается только при температуре выше 2000°C. Ионные кристаллы перестраиваются значительно легче. Так, если просто растереть в ступке бесцветную смесь кристаллов нитрата свинца и иодида калия, то быстро появляется желтое окрашивание, вызванное образованием кристаллов желтого иодида свинца:



Аналогично протекает реакция с образованием ярко-оранжевого диоксида ртути:



Известны и другие подобные реакции, протекающие при растирании смеси ионных кристаллов.

Следует подчеркнуть, что возможность протекания реакций, идущих с участием твердых фаз, во многих случаях определяется не столько природой реагирующих веществ, сколько возможностью диффузии реагентов через слои образующихся продуктов.

Резюме

Данные современных методов анализа говорят, что в отношении твердых фаз закон постоянства состава справедлив далеко не всегда: большинство твердых фаз имеют области гомогенности. В отличие от газов, смесь которых всегда гомогенна, смесь твердых фаз всегда гетерогенна.



Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Соединение алюминия с фосфором кристаллизуется по типу алмаза. Будут ли в этом кристалле одинаковы ближайшие расстояния между одноименными атомами? Какова химическая формула этого соединения?
2. Вещество АВ образует ионный кристалл типа NaCl. Обязательно ли в этом случае ионы А и В должны быть однозарядны, как ионы Na^+ и Cl^- ?
3. Предельный состав фазы оксида титана(II) может быть представлен формулой $\text{Ti}_{1,69}\text{O}$. Означает ли избыток титана то, что атомы Ti занимают позиции кислорода в решетке TiO, или то, что часть позиций кислорода в решетке вакантна?

Аналитические задания

1. Объясните тот факт, что алмаз относится к числу самых твердых веществ, а серое олово, имеющее такую же кристаллическую решетку, нельзя отнести к веществам с высокой твердостью.
2. Кристаллическая решетка некоторого простого вещества построена так, что каждый атом А имеет только одного ближайшего соседа, а все остальные расположены существенно дальше. Определите тип кристалла этого вещества. Назовите образующие его частицы.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите координационные числа Na^+ и Cl^- в кристаллической решетке NaCl, пользуясь рис. 6.8.
2. Если межатомное расстояние Na—Cl в кристаллической решетке NaCl равно r , то чему равны кратчайшие межатомные расстояния Na—Na и Cl—Cl?
3. Температура плавления твердого оксида углерода CO_2 равна $-56,6^\circ\text{C}$, а его аналога по группе SnO_2 — $+2000^\circ\text{C}$. Чем можно объяснить такую огромную разницу?
4. В параграфе 3.3 в качестве примера соединения с ионной связью приведен фторид лития LiF. Его температура плавления равна 849°C . Как вы считаете, температура плавления LiCl больше или меньше этой величины? А температура плавления LiI?
5. Чистый кремний — полупроводник с шириной запрещенной зоны около 100 кДж при комнатной температуре. Пользуясь рис. 6.11, попробуйте предсказать, что произойдет с шириной запрещенной зоны кремния при добавлении к нему примеси сурьмы или индия.



Глава 7

ЖИДКИЕ СИСТЕМЫ

Изучив материал, изложенный в главе 7, обучающийся должен:

знать

- что такое область жидкого состояния;
- понятия жидких растворов, растворения и растворимости;
- общие свойства растворов;
- особенности химических реакций в жидких системах;

уметь

- вычислять в различных единицах концентрацию раствора, образованного заданными массами растворенного вещества и растворителя;
- переходить от одной системы концентрации к любой другой;

владеть

- терминологией описания растворов: растворенное вещество, растворитель, раствор; разбавленный, концентрированный, насыщенный, ненасыщенный раствор.
-

7.1. Область жидкого состояния

В температурной последовательности жидкое состояние занимает промежуточное положение между твердым и газообразным. Повышение температуры кристалла и увеличение кинетической энергии частиц в узлах решетки приводят к тому, что некоторые частицы переходят в междоузлия, а остальные начинают обмениваться местами. Таким образом, хотя более или менее правильное окружение каждой частицы сохраняется, кристалл теряет свою форму. Появляется новое состояние вещества, в котором ближний порядок вокруг каждой частицы еще сохраняется, но дальний уже существенно нарушен. Как правило, при одной и той же температуре молярный объем жидкости на 5—10% больше, чем кристалла, что говорит об увеличении свободного объема в жидкости по сравнению с кристаллом. Жидкость не имеет собственной формы и под действием силы тяжести принимает форму того сосуда, куда она налита.

-
- В повседневной практике **жидкое состояние** — это такое состояние, в котором вещество имеет собственный объем, но не имеет собственной формы.
-

Если же исключить действие силы тяжести, то жидкость принимает форму сферы. Сфера представляет собой тело, имеющее наименьшую поверхность при заданном объеме. То, что жидкость стремится уменьшить свою поверхность, говорит об особых свойствах ее поверхностного слоя.



Рассмотрим силы, действующие на две молекулы — одну в объеме жидкости, а другую на поверхности (рис. 7.1).

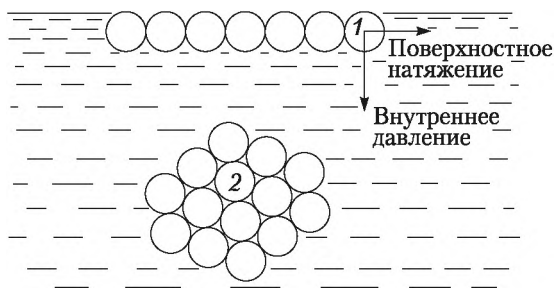


Рис. 7.1. Молекулы в жидкости. Силы, действующие на молекулы в поверхностном слое и в объеме

Внутри объема молекула взаимодействует со всеми окружающими ее молекулами, и поэтому равнодействующая всех сил равна нулю.

Молекула на поверхности жидкости испытывает воздействие других молекул только со стороны жидкости. В этом случае равнодействующая сил не равна нулю и может быть разложена на два вектора. Один направлен вертикально — это *сила внутреннего давления*, составляющая величины порядка десятков тысяч килопаскалей. Второй вектор направлен горизонтально. Это *сила поверхностного натяжения*, которая на много порядков меньше, чем сила внутреннего давления (см. параграф 8.2).

Близость величин поверхностного натяжения определяет возможность взаимного растворения двух жидкостей, а внутреннее давление — температурный интервал жидкого состояния вещества.

При повышении температуры жидкости и увеличении энергии системы некоторые из частиц, получившие достаточный запас кинетической энергии, способны преодолеть силу внутреннего давления, покинуть жидкость и перейти в газовую фазу. Если система закрытая, то устанавливается равновесие между жидкой и газовой фазами, и среднее число частиц, покидающих жидкость и возвращающихся в нее, становится равным. Состояние вещества, находящегося в газовой фазе в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром. На фазовой диаграмме (см. рис. 4.5) этому равновесию отвечает кривая 3. При движении по этой линии по мере повышения температуры и давления плотность жидкости уменьшается, а плотность пара — увеличивается. При определенных значениях T и P плотности жидкости и пара становятся равными и граница раздела между ними исчезает. В этой точке, которая называется *критической точкой*, линия равновесия жидкость — пар кончается. Например, для воды $T_{кр} = 647,4 \text{ К}$ и $P_{кр} = 22\,114 \text{ кПа}$.

Выше $T_{кр}$ никаким давлением невозможно превратить пар в жидкость, и эта температура условно делит область газообразного состояния вещества на две части: ниже $T_{кр}$ это состояние называется пар, а выше $T_{кр}$ — газ.

Областью жидкого состояния обычно считают интервал температур от температуры плавления до нормальной температуры кипения. Нормальной *температурой кипения* (слово «нормальной» часто опускают) называется температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно нормальному атмосферному давлению, т.е. 101 кПа.

7.2. Жидкие растворы

В нашей обыденной жизни термин «раствор» ассоциируется исключительно с жидкой системой, несмотря на то, что и с другими типами растворов мы постоянно имеем дело. Воздух, которым мы дышим, — это *газовый раствор*, большинство металлических предметов, которыми мы пользуемся, — это *твердые растворы*.

И все-таки *жидкие растворы* играют в нашей жизни, в промышленности, в науке исключительную роль. Широкое использование жидких, особенно водных растворов обусловлено высокой технологичностью жидких систем — с ними проще, удобнее, экономичнее, выгоднее работать, чем с другими.

Занимая промежуточное положение между твердыми телами и газами, жидкости способны растворять в себе и те и другие. Рассматривая свойства жидких растворов, мы будем обсуждать их сходство и различие с растворами других типов.

-
- **Раствором** называется гомогенная система, образованная двумя или более веществами, которые, как правило, подразделяют на растворитель и растворенные вещества.

Растворителем называют то вещество, которое в чистом виде находится в той же фазе, что и раствор. Если одна жидкость растворяется в другой, то растворителем обычно считается та, которой в растворе больше.

Если вода является одним из веществ раствора, то, как правило, ее считают растворителем.

Способность вещества переходить в раствор называется *растворимостью*. Растворимость может быть неограниченной или ограниченной. *Неограниченная растворимость* встречается только в таких системах, в которых и растворитель, и растворенное вещество находятся в одинаковых фазах.

Если растворитель и растворенное вещество находятся в разных по природе фазах, то *растворимость ограничена* некоторым пределом. При достижении предела растворимости между растворенным веществом и образовавшимся раствором наступает равновесие.

- Раствор, находящийся при данных условиях в равновесии с растворяемым веществом, называется **насыщенным раствором**.

Раствор, в котором при данных условиях предел растворимости не достигнут, называется **ненасыщенным раствором**.

Одной из важнейших характеристик раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется *концентрацией*. В общем случае концентрация обозначается буквой *C*. Качественно растворы делятся на *разбавленные*, в которых растворенного вещества мало, и *концентрированные*, в которых растворенного вещества много. Что значит мало и много, зависит исключительно от конкретной ситуации. Например, если в стакан с чаем вместо двух чайных ложек сахарного песка положить две столовых ложки его, то полученный раствор будет слишком



концентрированным и пить его будет неприятно, но этот же раствор будет очень разбавленным, если его сравнивать с сиропом для варки варенья.

Количественно концентрация может выражаться самыми разными способами: отношением масс, объемов, чисел молей, массы к объему и наоборот, числа молей к массе или объему и т.д. Поскольку раствор однороден, эти отношения могут быть найдены для любой части раствора.

В химии и смежных областях общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации.

1. Отношение массы (объема, числа молей) растворенного вещества к общей массе (объему, числу молей) раствора — *массовая (объемная, мольная) доля*. Обычно находят отношение этих характеристик для 100 единиц раствора. Полученная таким образом величина в 100 раз больше соответствующей доли и называется *массовой (объемной, мольной) процентной концентрацией*. Объемные проценты обычно используются как характеристики газовых растворов, массовые и мольные проценты — во всех случаях.

2. Отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах, или, что тоже самое, число молей растворенного вещества в 1 л раствора — такой способ выражения называют *молярной концентрацией* (или молярностью) и обозначают буквой *M*.

Молярная концентрация имеет смысл не только в приложении к растворам, но и является важной характеристикой чистого вещества. Например, молярная концентрация четыреххлористого углерода CCl_4 в чистом индивидуальном веществе при 20°C равна

$$\frac{1000 \text{ см}^3/\text{л} \cdot 1,587 \text{ г/см}^3}{154 \text{ г/моль}} = \frac{1587 \text{ г/л}}{154 \text{ г/моль}} = 10,3 \text{ моль/л}.$$

Молярная концентрация воды в чистой воде при 4°C равна 1000 г/л / 18 г/моль = 55,56 моль/л, а при 20°C она равна 997,18 г/л / 18 г/моль = 55,40 моль/л.

Поскольку объем раствора (особенно газового) зависит от температуры, а число молей растворенного вещества не зависит, то молярность раствора меняется в зависимости от температуры.

3. Отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах, или, что тоже самое, число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора — такой способ выражения концентрации называется *нормальностью*.

4. Отношение числа молей растворенного вещества к массе растворителя, выраженной в килограммах, или, что тоже самое, число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя — такой способ выражения концентрации называется *моляльностью*.

Поскольку ни число молей, ни масса не зависят от температуры, моляльность, в отличие от молярности, от температуры не зависит.

7.3. Растворение и растворимость

При образовании жидкого раствора твердые и газообразные вещества переходят в другое фазовое состояние. Подобное явление имеет место и в других системах. Например, не только многие жидкости, но и многие твердые вещества заметно растворимы в газах, ибо испарение воды, бензина, нафталина, иода, есть не что иное, как образование газового раствора



этих веществ в воздухе. Исторически, однако, сложилось так, что газовые растворы называют смесями, и раствор, например, бензина в воздухе называют смесью паров бензина с воздухом.

Между газовыми и жидкими растворами есть много общего, но есть и существенные различия. Главное из них в том, что в газе все частицы практически не взаимодействуют между собой, тогда как в жидкости силы взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя очень велики.

Разрушение собственной фазы растворяемого вещества, все равно — сахара или соли, несомненно, требует затраты энергии. Поскольку растворение этих веществ в воде происходит самопроизвольно, должен быть источник компенсации энергетических затрат. Таким источником является сольватация.

-
- **Сольватацией** называется процесс взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

В случае водных растворов его называют **гидратацией**.

Сольватация рассматривается на молекулярном уровне и включает всю совокупность взаимодействий, осуществляющихся в растворе, которые в зависимости от свойств растворителя и растворенного вещества могут иметь различную природу и проявляться по-разному. Например, сольватация молекул иода молекулами четыреххлористого углерода, молекул фосфора или серы молекулами сероуглерода осуществляется исключительно за счет слабого вандерваальсова взаимодействия, но все же энергия сольватации оказывается больше, чем энергия взаимодействия частиц в молекулярных кристаллах растворяющихся веществ. Как правило, из таких молекулярных растворов растворитель легко удаляется, а растворенное вещество остается в химически неизменном виде. При испарении растворителей из перечисленных растворов можно получить хорошо образованные кристаллы иода, фосфора, серы. Это пример слабых сольватационных взаимодействий (рис. 7.2).

Примером сильного сольватационного взаимодействия может служить взаимодействие воды с ионом Fe^{3+} . При растворении в воде безводного три-

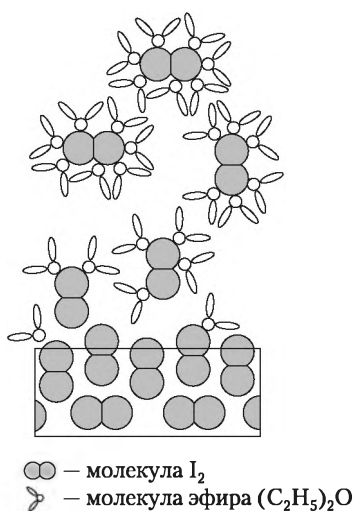
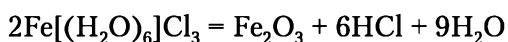


Рис. 7.2. Сольватация молекул при растворении иода в эфире



хлорида железа молекулы Fe_2Cl_6 , из которых образован кристалл, настолько энергично взаимодействуют с молекулами воды, что не только распадаются на ионы, но и ион Fe^{3+} образует очень прочную комплексную частицу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (см. параграф 3.8). Если теперь удалять растворитель, то из раствора кристаллизуется не безводный хлорид, а так называемый *кристаллогидрат* — соединение с водой — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или точнее, *аквакомплекс* $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Удалить из этого соединения воду и получить безводный FeCl_3 невозможно. Например, при нагревании кристаллогидрата через ряд сложных промежуточных форм происходит не только удаление воды, но и полный распад соединения с образованием оксида железа(III) и хлороводорода:



Между двумя этими крайними случаями слабой и сильной сольватации существует великое множество промежуточных.

Если растворимость выбранного вещества в каком-то растворителе ограничена, то она зависит от температуры и давления. При увеличении температуры растворимость, как правило, меняется следующим образом.

Растворимость твердых тел и жидкостей в газах — давление насыщенного пара — всегда увеличивается. Растворимость твердых тел в жидкостях увеличивается. Растворимость жидкостей в жидкостях обычно увеличивается и выше некоторой температуры, которая называется критической температурой растворения, становится неограниченной. Растворимость газов в жидкостях всегда уменьшается.

Это на первый взгляд необычное поведение газов вполне естественно, так как увеличение кинетической энергии частиц приводит к тому, что молекулы газа легче покидают раствор, чем возвращаются в него. Поэтому при длительном кипячении раствор можно полностью дегазировать, т.е. удалить из него весь растворенный газ.

Давление мало сказывается на растворимости твердых тел и жидкостей, но существенно влияет на растворимость газов. Концентрация растворенного в жидкости газа подчиняется **закону Генри**.

При данной температуре концентрация растворенного газа пропорциональна его парциальному давлению:

$$C_i = k_i P_i$$

где C_i — концентрация газа в растворе; P_i — его парциальное давление; k_i — константа Генри, которая зависит от природы газа и растворителя, а ее численное значение определяется выбором единиц давления и концентрации.

В то же время при данной температуре доля молекул, обладающих определенной кинетической энергией, не зависит от давления (пока газ можно считать идеальным), поэтому объем газа, растворяющегося в некотором объеме растворителя, не зависит от давления.

7.4. Общие свойства растворов

Независимо от фазового состояния, все растворы являются гомогенными системами, состоящими, по крайней мере, из двух веществ. Растворы обладают некоторыми свойствами, которые зависят практически только от

соотношения числа частиц в растворе и не зависят от природы частиц. Точно так же как общие свойства газов есть свойства идеального газа, а общие свойства кристаллов — это свойства идеального кристалла, общие свойства растворов — это свойства идеального раствора.

- **Идеальным** называется **раствор**, образованный веществами, имеющими строго одинаковые размеры частиц и строго одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия.

При образовании идеального раствора из растворителя и любого количества растворенных веществ общий объем системы и ее энергия не меняются.

Все растворы, независимо от агрегатного состояния, обладают способностью к диффузии.

- **Диффузией** называется стремление вещества равномерно распределяться по всему предоставленному ему объему.

Можно создать условия, при которых может происходить диффузия только растворителя. Разделим раствор и растворитель пленкой, через которую проходят молекулы растворителя, но не проходят молекулы (в общем случае частицы) растворенного вещества. Такая пленка называется полупроницаемой перегородкой. В этом случае возможна только диффузия растворителя в раствор.

- Процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**.

Если на конце стеклянной трубки сделать такую перегородку (1), обернув трубку, например, целлофаном, и, опустив ее в воду (2), налить внутрь трубки какой-нибудь раствор (3), например сахара, то вследствие осмоса вода начнет диффундировать в раствор (рис. 7.3).

Для того чтобы получилась полностью однородная система, вся вода должна перейти в раствор. Однако по мере диффузии воды объем раствора возрастает и давление на перегородку со стороны раствора увеличивается. Таким образом, возникает сила — гидростатическое давление, — препятствующая диффузии растворителя, и по достижении некоторого давления наступает равновесие: сколько молекул воды диффундирует в раствор, столько же выталкивается обратно увеличившимся давлением.

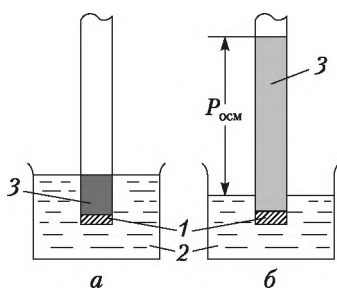


Рис. 7.3. Схема осмоса через полупроницаемую перегородку



-
- Равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через перегородку, называется **осмотическим давлением**.
-

Я. Х. Вант-Гофф показал, что для разбавленных молекулярных растворов независимо от природы растворенного вещества и растворителя

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

где $P_{\text{осм}}$ — осмотическое давление; C — молярная концентрация раствора; T — абсолютная температура; R — константа, совпадающая с универсальной газовой постоянной.

Полная аналогия этого уравнения с уравнением состояния идеального газа позволила Ван-Гоффу сформулировать закон (**закон Ван-Гоффа**).

Осмотическое давление разбавленных идеальных растворов численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объем раствора.

Осмотическое давление очень велико, при нормальных условиях для одномолярного раствора оно в 22,4 раза больше атмосферного. Осмотическое давление играет чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности: оно обеспечивает тургор (внутреннее гидростатическое давление) живых клеток, благодаря ему деревья снабжают водой свои листья на высоте до 150 м (австралийские эвкалипты достигают такой высоты).

Еще одним общим для всех растворов свойством является понижение давления насыщенного пара компонентов по сравнению с соответствующими характеристиками чистых веществ. Давление насыщенного пара определяет при данной температуре равновесие между жидким и газообразным состоянием вещества. Это равновесие устанавливается на границе раздела фаз. В любом растворе концентрация молекул в поверхностном слое меньше, чем в чистом веществе, и равновесие может быть достигнуто при меньшем давлении насыщенного пара. Как ни парадоксально, но именно это свойство растворов представляет теоретическую основу для посыпания зимой обледенелых тротуаров солью.

Количественно связь между концентрацией летучего вещества в идеальном растворе и давлением его пара над раствором — неважно, будет ли это вещество растворителем или растворенным веществом — выражается **законом Рауля**.

При постоянной температуре давление насыщенного пара компонента идеального раствора пропорционально его мольной доле в растворе:

$$P_i = P_{0i} X_i,$$

где P_i — парциальное давление компонента над раствором; X_i — мольная доля этого компонента; P_{0i} — коэффициент пропорциональности, равный давлению насыщенного пара чистого компонента (рис. 7.4).

Во многих случаях растворенные вещества практически не летучи по сравнению с растворителем, например в большинстве растворов твердых веществ в жидкостях. Такие растворы содержат только один летучий компонент — растворитель.

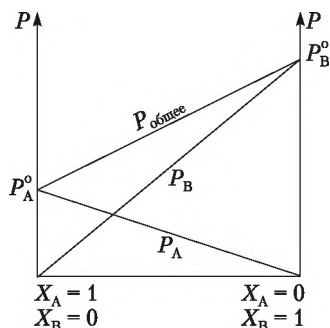


Рис. 7.4. Зависимость парциальных и общего давлений от состава над идеальным раствором двух летучих веществ по закону Рауля

Понижение давления пара растворителя (ΔP) над такими растворами пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$\Delta P = P_0 - P = P_0 - P_0(1 - X) = P_0 \cdot X.$$

Как мы установили при обсуждении рис. 4.5, жидкость (а раствор — это жидкая система) кипит при такой температуре, при которой давление пара над ней становится равным атмосферному давлению, а раз давление пара над раствором понижено, то оно станет равным атмосферному при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя (рис. 7.5).

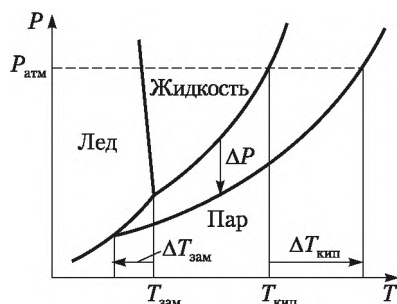


Рис. 7.5. Изменение положения линий на фазовой диаграмме воды в результате образования раствора:

ΔP — понижение давления пара над раствором; $\Delta T_{\text{кип}}$ — повышение температуры кипения раствора; $\Delta T_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем

Первое следствие из закона Рауля.

Температура кипения раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, всегда выше, чем чистого растворителя.

Точно так же понижение давления пара приводит к тому, что кристаллизация растворителя из раствора происходит при более низкой температуре.

Второе следствие из закона Рауля.

Температура замерзания раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, всегда ниже, чем чистого растворителя.

Если растворенное в жидкости вещество нелетучее, то в процессах кипения и кристаллизации концентрация остающегося раствора увеличивается.



Поэтому температура кипения раствора не только выше, чем чистого растворителя, но по мере выкипания растворителя обязательно еще больше повышается, а не остается постоянной, как при кипении чистой жидкости. Точно так же во время кристаллизации растворителя из раствора температура кристаллизации все время понижается, а не остается постоянной, как при кристаллизации чистого растворителя.

Из всего сказанного проистекают крайне важные практические следствия.

Океанская вода (соленая) замерзает при более низкой температуре, чем речная (пресная). Если на палубе корабля, плывущего зимой в океане, появилась ледяная корка, то каждая следующая волна будет ее наращивать, но не смывать. Посыпание снега или льда солью приводит к образованию соляного раствора, который замерзает при гораздо более низкой температуре, чем вода, что позволяет избежать обледенения тротуаров, но, конечно, не способствует сохранности обуви пешеходов.

7.5. Особенности химических реакций в жидких системах

Реакции в растворах, особенно жидких, пожалуй, наиболее распространенный случай химических реакций. В зависимости от стоящей перед химиком задачи реакцию можно провести в водном или неводном растворе, в расплаве солей или металлов и т.д.

В отличие от реакций в газовой фазе в растворах можно в широких пределах менять концентрации реагирующих веществ. Продукты реакции могут выводиться из раствора либо в виде газа, либо в виде нерастворимых веществ (осадков), что часто облегчает выделение целевого продукта или, наоборот, удаление примесей.

В отличие от твердофазных реакций в растворах за счет броуновского движения и диффузии гораздо легче и полнее (не только по поверхности) осуществляется контакт реагирующих веществ. Как правило, это заметно ускоряет реакции. Образование сольватов или гидратов в водных растворах существенно сказывается на механизме реакции и на состоянии получающихся продуктов.

Резюме

Жидкие растворы играют в нашей жизни чрезвычайно важную роль. Наверное, поэтому так велико количество определений и терминов, связанных с понятием «растворы». Поймите и запомните эту терминологию, ибо дальше ей придется активно пользоваться.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Сироп для варки варенья готовят из 1000 г сахара и 200 г воды. Какие есть основания к тому, чтобы называть его раствором сахара в воде, а не раствором воды в сахаре?

2. В чем различие между насыщенным и ненасыщенным растворами? Может ли насыщенный раствор быть разбавленным, а ненасыщенный — концентрированным?



3. Вследствие осмоса пресная вода будет диффундировать через полупроницаемую перегородку в морскую воду. Что будет происходить, если в этих условиях на морскую воду оказывать давление большее, чем осмотическое давление?

Аналитические задания

1. Молекулы азота и кислорода в воздухе практически не «чувствуют» друг друга. Точно так же они ведут себя и в растворе воздуха в воде, хотя состояния молекул в растворе существенно отличаются от их состояния в воздухе. Объясните это отличие.

2. Раствор — это однофазная, а значит, и гомогенная система. Сколько веществ необходимо для приготовления такой системы? Каково максимальное число веществ, которое может находиться в растворе?

Пример решения задачи

В 16,67 мл раствора серной кислоты, имеющего плотность $1,219 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, содержится 5,00 г H_2SO_4 . Найдите процентную, молярную и нормальную концентрации этого раствора.

Решение. Вспомните, что процентная концентрация находится по отношению к массе раствора, тогда как молярная и нормальная концентрации — по отношению к объему раствора.

Находим массу раствора: $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р}} \cdot \rho = 16,67 \cdot 1,219 = 20,32 \text{ г}$. Тогда массовая доля H_2SO_4 $w = 5,00/20,32 = 0,246$ и процентная концентрация $0,246 \cdot 100\% = 24,6\%$.

Молярная концентрация определяется количеством (числом молей) вещества в литре раствора. Найдем количество вещества (число молей), соответствующее 5,00 г H_2SO_4 : $n = m/M = 5,00/98,0 = 0,0510$ моль. Тогда:

в 16,67 мл — 0,0510 моль H_2SO_4 ;

в 1000 мл — x моль H_2SO_4 ,

откуда $x = (0,0510/16,67)1000 = 3,06 \text{ М}$.

Нормальная концентрация определяется количеством (числом молей) эквивалентов вещества в литре раствора. Найдем количество (число молей) эквивалентов серной кислоты, содержащееся в 5,00 г H_2SO_4 . Эквивалент двухосновной серной кислоты равен $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, а его молярная масса $M_{\text{э}} = 1/2M$, т.е. $98,0/2 = 49,0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда число молей эквивалентов серной кислоты, содержащееся в 5,00 г H_2SO_4 , $n = m/M_{\text{э}} = 5,00/49,0 = 0,102$ моль. Тогда:

в 16,67 мл — 0,102 моль $(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$;

в 1000 мл — x моль $(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$,

откуда $x = (0,102/16,67)1000 = 6,12 \text{ н}$.

Ответ. Раствор содержит 24,6% кислоты, его молярность 3,06 М, нормальность 6,12 н.

При решении задач плотность чистой жидкой воды при любых условиях считать равной $1,00 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте, какая масса поваренной соли и какой объем воды требуются для приготовления 10 л рассола плотностью $1,06 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ для заготовки овощей, массовая доля соли в котором должна составлять 8%.

2. Вычислите массу хлорида натрия, необходимую для приготовления 250 мл 0,1 М раствора NaCl.



3. Вычислите массу хлората калия, необходимую для приготовления 150 мл 0,15 н раствора KClO_3 .
4. Какая масса фосфорной кислоты содержится в 20,4 мл 0,25 М раствора?
5. Вычислите массу хлорида алюминия, необходимую для приготовления 250 мл 0,10 н раствора AlCl_3 .
6. Определите молярность и нормальность 10%-ного раствора хлорида железа(III), плотность которого $1,12 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.
7. Плотность 40,0%-ного раствора серной кислоты равна $1,300 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$. Рассчитайте молярность и нормальность этого раствора.



Глава 8

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Изучив материал, изложенный в главе 8, обучающийся должен:

знать

- что такое коллоидное состояние вещества, поверхностный слой и поверхностные явления, двойной электрический слой и электрокинетические явления;
- чем определяется устойчивость дисперсных систем;

уметь

- объяснить роль поверхностных явлений в химических процессах;

владеть

- терминологией описания дисперсных систем (адсорбция, седиментация, коагуляция, пептизация).
-

8.1. Коллоидное состояние вещества

Рассматривая свойства жидкостей, мы уже говорили о том, что состояние поверхностного слоя отличается от состояния вещества в объеме (см. параграф 7.1). Очевидно, что соотношение числа частиц, расположенных в поверхностном слое и в объеме вещества, будет зависеть от степени его измельчения.

Например, если твердое вещество измельчено до размеров кубиков с длиной ребра 1 см, то непосредственно на поверхности кубиков будет находиться около $10^{-5}\%$ всех атомов, молекул или ионов, образующих вещество. Если же длина ребер кубиков составляет 10 нм, то на их поверхности будет сосредоточено уже 10–20% частиц, образующих вещество (рис. 8.1).

В мелкораздробленном состоянии свойства вещества в значительной степени зависят от свойств поверхностного слоя.

-
- Такое состояние вещества, при котором его свойства определяются свойствами поверхностного слоя, называется **коллоидным состоянием**.
-

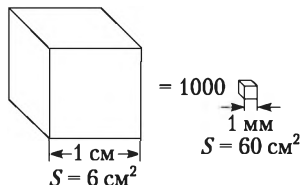


Рис. 8.1. Изменение площади поверхности при измельчении вещества.
При делении кубика с длиной ребра 1 см на 1000 кубиков с длиной ребра 0,1 см
общая площадь поверхности возрастает в 10 раз



Измельчение, или, как говорят в таких случаях, *диспергирование* вещества всегда происходит в какой-то среде (вакуум — это частный случай), причем как вещество, так и среда могут находиться в разных агрегатных состояниях.

Диспергированное вещество вместе со средой называется *дисперсной системой*, то, что диспергировано, — *дисперсной фазой* (их может быть несколько), то, в чем диспергировано, — *дисперсионной средой*.

Коллоидные системы являются частным случаем дисперсных систем, в которых степень измельчения уже достаточно велика, но еще не достигла молекулярного уровня.

Дисперсная фаза не обязательно должна представлять собой какие-то «кусочки». Большая величина поверхности дисперсной фазы может быть достигнута и другими путями, например путем создания тонких пленок. В частности, толщина пленки мыльного пузыря составляет 10–20 нм и соответствует нескольким десяткам молекулярных слоев. Еще тоньше пленка керосина, которая, растекаясь по поверхности воды, образует практически мономолекулярный слой.

Поверхностный слой не обязательно должен быть плоским — это может быть, например, совокупность поверхностей пор в твердом веществе, скажем в активированном угле, или совокупность поверхностей жидких пленок в пене.

Наконец, еще один способ диспергирования вещества — образование нитей, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул.

По признаку агрегатного состояния соприкасающихся фаз дисперсные системы делятся на типы, представленные в табл. 8.1.

Таким образом, предметом изучения коллоидной химии оказываются не только такие системы, в которых дисперсная фаза измельчена до частиц диаметром 1–100 нм, но и любые другие системы, состояние и поведение которых определяются состоянием и поведением поверхностей раздела фаз.

Обязательным условием образования дисперсных систем является взаимная малая растворимость веществ, образующих систему.

Таблица 8.1

Типы дисперсных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название	Примеры
Жидкая	Газовая	Ж/Г	Аэрозоль	Туман, облака
Твердая	То же	Т/Г	То же	Дым, пыль
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсия	Молоко, майонез
Твердая	То же	Т/Ж	Золь	Взвеси твердых веществ в природных водах, коллоидные растворы металлов в воде
Газовая	—//—	Г/Ж	Пена	Мыльная пена
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Гель	Почвы, жемчуг
Твердая	То же	Т/Т	То же	Керметы, сплавы
Газовая	—//—	Г/Т	—//—	Силикагель, активированный уголь



Вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды на поверхности раздела фаз взаимодействуют друг с другом за счет межмолекулярных сил. В зависимости от природы веществ эти взаимодействия могут быть различными. Если силы взаимодействия велики, то на поверхности дисперсной фазы образуется прочная сольватная оболочка, способствующая, как и при образовании истинных растворов, уменьшению взаимодействия между частицами диспергируемой фазы и тем самым переходу ее в раствор в виде золя.

- Дисперсные системы, способные к самопроизвольному переходу в коллоидное состояние, называются **лиофильными**¹. Системы, в которых межмолекулярное взаимодействие дисперсионной среды и дисперсной фазы мало, неспособные к самопроизвольному переходу в коллоидное состояние, называются **лиофобными**².

Например, желатин, порошок сухого молока или цемента, яичный порошок — все эти вещества, помещенные в воду, образуют лиофильные системы. Дым, туман, разного рода пены, золи металлов или кварца — примеры лиофобных систем.

8.2. Поверхностный слой и поверхностные явления

При проведении химических реакций, при изучении химических взаимодействий требования к состоянию поверхности часто бывают диаметрально противоположными. Так, например, если внутренняя поверхность некоторого сосуда, «вместилища» служит лишь «ограничителем» объема гомогенной системы, то отсутствие каких бы то ни было химических взаимодействий системы с такой поверхностью является необходимым условием при выборе материала сосуда и при формировании поверхности. Как правило, это гладкие, полированные поверхности.

Если же реакции протекают с участием поверхности, как это бывает в гетерогенных системах, то возможно большая площадь контакта поверхностей раздела фаз есть необходимое условие для обеспечения высокой скорости гетерогенной реакции. В этих случаях стараются получить как можно более неровные, шероховатые поверхности.

Состояние поверхностного слоя, и прежде всего, поверхностное натяжение σ существенно зависят от ряда факторов. Поверхностное натяжение воды уменьшается с ростом температуры от 75,6 мН/м при 0°C до 58,9 мН/м при 100°C. В критической точке (см. параграф 7.1) $\sigma = 0$ и поверхность раздела между жидкостью и паром исчезает. Такая зависимость σ от температуры характерна для всех чистых веществ.

Поверхностное натяжение существенно зависит от чистоты жидкости. Неорганические вещества, хорошо растворимые в воде, практически не меняют ее поверхностного натяжения, но существует большое число органических веществ, вызывающих понижение σ на границе вода — воздух.

¹ Лиофильный (от греч. *lyo* — растворяю и *philco* — люблю) — любящий растворение.

² Лиофобный (от греч. *lyo* и *phobos* — страх) — боящийся растворения.



- Вещества, понижающие поверхностное натяжение воды, получили название **поверхностно-активных веществ** — ПАВ.

Молекулы ПАВ состоят из двух частей — неполярной углеводородной цепи, лиофобной по отношению к воде (гидрофобной), и полярной лиофильной (гидрофильной) группы на ее конце. Примерами таких веществ могут служить валериановая кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, соли так называемых жирных кислот, например натриевая соль стеариновой кислоты $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{16}\text{—COONa}$ (такие соли составляют основу обычного мыла (см. параграф 33.5)) и некоторые другие вещества подобного типа (рис. 8.2).

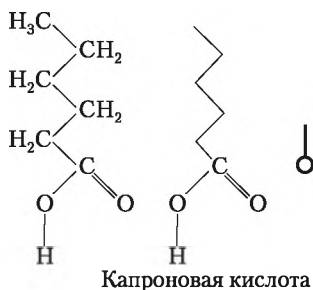


Рис. 8.2. Схематическое изображение молекул ПАВ

На рис. 8.3 приведена зависимость величины поверхностного натяжения раствора от концентрации для первых пяти членов ряда органических кислот. Как очевидно, влияние кислоты на величину σ тем больше, чем длиннее углеводородная цепь.

В растворах ПАВ возникает две тенденции: гидрофобные части молекул ПАВ стремятся покинуть водную среду и перейти в среду с менее полярными молекулами — воздушную или образовать самостоятельную фазу. В то же время гидрофильные части — карбоксильные, гидроксильные, аминогруппы или заряженные концы длинных анионов солей сильно взаимодействуют с полярными молекулами воды, что препятствует полному переходу молекул ПАВ в воздушную среду или самостоятельную фазу. В результате эти молекулы концентрируются на поверхности так, что их полярные части «погружены» в воду, а неполярные «вытолкнуты» из нее.

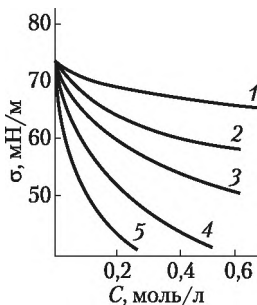


Рис. 8.3. Зависимость поверхностного натяжения σ растворов органических кислот от их концентрации:

- 1 — муравьиная H—COOH ; 2 — уксусная $\text{CH}_3\text{—COOH}$; 3 — пропионовая $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)—COOH}$;
4 — масляная $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—COOH}$; 5 — валериановая $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—COOH}$

- Изменение концентрации вещества на границе раздела фаз называется **адсорбцией**.

Количественной мерой адсорбции является поверхностный избыток вещества, равный разности его концентраций в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора — Γ («гамма»).

В случае ПАВ $\Gamma > 0$, т.е. адсорбция положительна, в случае большинства неорганических веществ, например хлорида натрия, $\Gamma < 0$, т.е. адсорбция отрицательна. Пример изотерм адсорбции для некоторых ПАВ приведен на рис. 8.4.

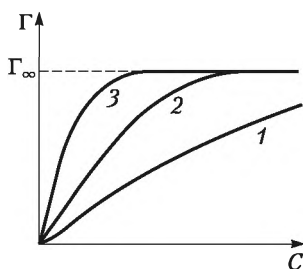


Рис. 8.4. Изотермы адсорбции ПАВ:

1 — пропионовая кислота; 2 — валериановая кислота; 3 — капроновая кислота

По мере увеличения концентрации поверхностный избыток стремится к некоторому пределу Γ_{∞} (пределной адсорбции).

Наличие такого предела в каждом случае понятно: поверхность насыщается молекулами ПАВ. А вот то, что для всех указанных на рисунке кислот предельные значения одинаковы, объясняется следующим образом: по мере увеличения концентрации молекулы ПАВ на поверхности воды «выстраиваются вертикально» (рис. 8.5), и тогда площадь, занимаемая молекулой, определяется не ее длиной, а ее диаметром, который, очевидно, не зависит от длины углеводородной цепи.

Например, молекула любой жирной кислоты, независимо от длины углеводородной цепи, занимает площадь поверхности $0,21 \text{ нм}^2$. Для молекул спиртов эта площадь увеличивается с длиной радикала от $0,18$ до $0,27 \text{ нм}^2$. В среднем при «вертикальном» расположении молекула ПАВ, независимо от ее природы, занимает на поверхности площадь $0,25 \pm 0,05 \text{ нм}^2$.

Изменение поверхностного натяжения воды на границе с другими фазами, вызываемое добавлением ПАВ, приводит к изменению смачиваемости этих фаз водой, что оказывается чрезвычайно важно в целом ряде случаев. Например, в процессе эксплуатации любая ткань покрывается жирными

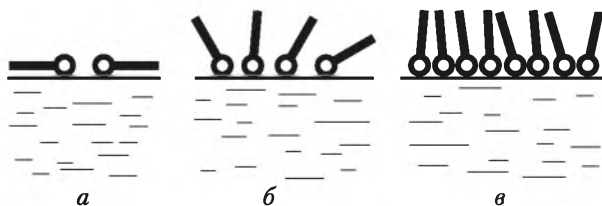


Рис. 8.5. Молекулы ПАВ на поверхности жидкости



пятнами. Они появляются из-за брызг, из-за тумана, наконец, просто от прикосновения наших рук, которые всегда покрыты слоем жира. К масляным каплям прилипает пыль, и ткань становится грязной. При стирке к воде добавляются ПАВ, молекулы которых адсорбируются и на поверхности волокна, и на поверхности масла (рис. 8.6).

При этом межфазное натяжение на границе масло — волокно становится больше, чем межфазное натяжение на границе раствор ПАВ — волокно. В результате масло хуже смачивает волокно, собирается в капли и переходит в коллоидное состояние в водную среду. Таким образом, поверхность волокна очищается от любой грязи.

Избирательная смачиваемость веществ растворами ПАВ лежит в основе еще одного процесса, называемого *флотацией*. Пусть в воде находятся во взвешенном состоянии частицы двух веществ: А (хорошо смачивается водой) и Б (плохо смачивается). Через такую взвесь поднимается пузырек воздуха (рис. 8.7).

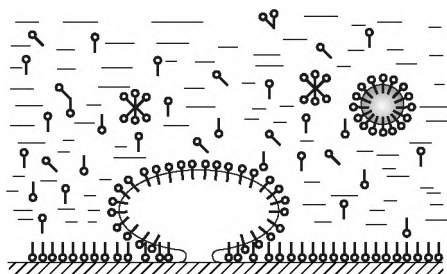


Рис. 8.6. Роль ПАВ в процессе стирки

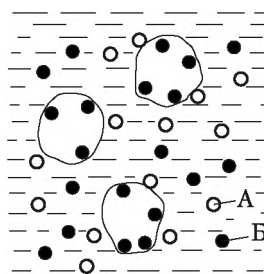


Рис. 8.7. Схема распределения при флотации:

А — гидрофильных; Б — гидрофобных частиц

Частица А, попавшая на поверхность пузырька, будет втягиваться обратно в объем воды. Частица Б, наоборот, будет выталкиваться внутрь пузырька. Поднимаясь на поверхность, пузырек захватит с собой частицы Б. Используя различные добавки ПАВ, можно увеличить смачиваемость одних веществ и уменьшить других. Флотацию широко используют в металлургии. Например, сульфидные руды гидрофобны, а частицы пустой породы — различные силикаты — гидрофильны. Если мелко измельченную породу поместить в специальный чан в раствор ПАВ и снизу продувать воздух, то гидрофобные частицы пустой породы руды захватываются пузырьками воздуха и вместе с пеной выносятся на поверхность, а гидрофильные частицы пустой породы руды остаются в водном слое. С помощью флотации от пустой породы отделяют не только руды, но и такие полезные ископаемые, как сера, уголь, тальк и др. Флотацию применяют и для очистки воды от твердых взвесей.

Рассмотрим теперь процессы, происходящие на поверхности раздела твердая фаза — газ. Если поверхность жидкости даже на молекулярном уровне можно рассматривать как идеальную плоскость, то поверхность твердого тела, особенно кристаллического, крайне неровная — углы граней, вершины полиэдров, различные дефекты решетки являются особыми точками кристалла. Атомы и молекулы твердого тела, находящиеся в таких точках, испытывают воздействие несбалансированных сил — их координа-

ционные, а часто и валентные возможности оказываются нереализованными, и они охотно взаимодействуют с молекулами газов, которые прочно адсорбируются именно на таких особых, активных центрах поверхности твердого тела.

Удобной моделью для рассмотрения процессов адсорбции газов твердыми телами является поверхность металла. При столкновении газа с поверхностью металла возможны четыре случая:

1) упругий удар — молекула газа отражается от поверхности металла под углом, равным углу падения, — адсорбции нет;

2) молекула газа задерживается на поверхности, взаимодействуя с ней силами Ван-дер-Ваальса, — физическая адсорбция;

3) молекула газа взаимодействует с конкретными валентно- или координационно-ненасыщенными атомами поверхности, образуя непрочные химические связи — химическая адсорбция;

4) молекула газа образует с металлами устойчивое химическое соединение и прочно удерживается на поверхности — происходит хемосорбция.

Экспериментально установлено, что:

1) из металлов наилучшей абсорбционной способностью обладают переходные металлы центральной части периодической системы;

2) адсорбируемые газы по величине Γ можно расположить в определенный ряд, который сохраняется для большинства металлов.

Вот некоторые примеры (знак «+» указывает на заметную адсорбцию, знак «-» на ее отсутствие):

Металлы	Ряд адсорбируемых газов по величине Γ						
	O_2	$> C_2H_2$	$> C_2H_4$	$> CO$	$> H_2$	$> CO_2$	$> N_2$
Ti, Cr, W, Fe, Ni	+	+	+	+	+	+	+
Pd, Pt	+	+	+	+	+	-	-
Al, Cu	+	+	+	+	-	-	-
Zn, Cd, Sn, Pb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

Как видно, из газов лучше всего адсорбируется кислород. С металлами, представленными в первой строке, он фактически образует прочные оксиды — адсорбция протекает необратимо. Азот адсорбируется хуже других газов.

Адсорбция газов на металлах является одной из существенных стадий в механизме гетерогенного катализа. При адсорбции газов на поверхности твердых тел общее количество поглощенного газа будет тем больше, чем больше поверхность адсорбента. Наиболее важными пористыми адсорбентами являются активированный уголь, силикагель и цеолиты.

Удельная поверхность *активированных углей* очень велика (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) они хорошо поглощают тяжелые малополярные пары и газы, особенно углеводороды, но плохо — пары воды, т.е. являются гидрофобными адсорбентами.

Силикагель представляет собой аэрогель кремниевой кислоты. Это гидрофильный адсорбент, хорошо поглощающий пары воды и другие газы с полярными молекулами.

Цеолиты — алюмосиликатные структуры с трубчатыми каналами, диаметр которой в зависимости от состава варьируется от 40 до 160 нм. В эти каналы могут проникать сравнительно небольшие по размеру молекулы



большинства неорганических веществ. Но прочно удерживаются в канале только молекулы «подходящего» размера. Используя различные по размерам цеолиты, можно вести избирательную адсорбцию, и поэтому цеолиты называют еще молекулярными ситами.

8.3. Двойной электрический слой и электрокинетические явления

Если при сильном перемешивании к раствору AgNO_3 добавить несколько капель разбавленного раствора NaCl , то после достижения некоторой критической концентрации ионов хлора из раствора начнет выпадать осадок AgCl . Поскольку концентрация ионов хлора мала, то в данной точке объема их не хватает для образования крупных кристаллов и образуются коллоидные частицы AgCl , что заметно по появлению опалесценции¹ раствора.

Раствор еще остается прозрачным на просвет, но рассеяние света заметно, если смотреть на раствор под углом 90° к падающему свету.

Все ионы Cl^- , находившиеся вблизи от зародыша коллоидной частицы, использованы для построения самой частицы, но ионов Ag^+ в растворе еще очень много, и они достраивают поверхностный слой, т.е. адсорбируются на поверхности, создавая на ней избыточный положительный заряд (рис. 8.8).

Остальные ионы раствора взаимодействуют теперь с заряженной частицей — ионы противоположного знака (NO_3^-) притягиваются к ней, одноименные ионы (Ag^+) отталкиваются. В результате вокруг коллоидной частицы образуется *двойной электрический слой* (ДЭС): одна его часть — это ионы непосредственно на поверхности частицы (потенциалообразующие ионы), вторая — противоионы, находящиеся в растворе и создающие вокруг частицы «ионную атмосферу» (рис. 8.9).

Если в такую систему ввести электроды и приложить к ним разность потенциалов, то заряженные коллоидные частицы начнут двигаться к одному из электродов и осаждаться на нем.

-
- Явление переноса коллоидных частиц в электрическом поле называется **электрофорезом**.
-

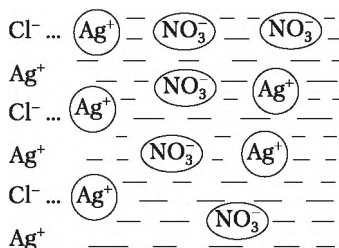


Рис. 8.8. Схема образования двойного электрического слоя на поверхности коллоидной частицы хлорида серебра

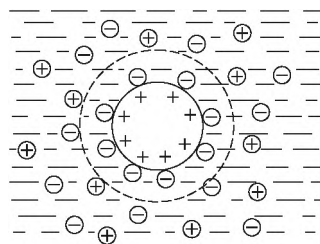


Рис. 8.9. Образование ионной атмосферы вокруг коллоидной частицы. Граница ионной атмосферы показана пунктиром. Она же определяет границу скольжения коллоидной частицы в дисперсионной среде

¹ Опалесценция — рассеяние света частицами коллоидных размеров.

Двойной электрический слой может создаваться не только на внешней поверхности частицы, но и на внутренней поверхности капилляров и пор. В этом случае наложение электрического поля приведет к перемещению ионов, что, в свою очередь, заставляет двигаться и связанные с ионами молекулы воды.

-
- Перемещение раствора по капиллярам и порам в электрическом поле называется **электроосмосом**.
-

Все эти явления связаны с существованием ДЭС и называются электрокинетическими явлениями.

Одной из количественных характеристик потенциала поверхности служит *электрокинетический потенциал*, или ζ -потенциал. ζ -Потенциал, определяемый из электрокинетических процессов, как правило, не равен потенциалу поверхности, а несколько меньше его, так как при электрокинетических явлениях вместе с частицей переносится и ближайший к ней слой противоионов (рис. 8.10).

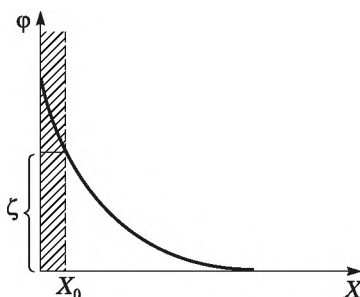


Рис. 8.10. Изменение потенциала ионной атмосферы:

X_0 — граница скольжения частицы

Электрокинетические явления наблюдаются не только в водных растворах, но и в любых других средах. Электрические свойства играют важную роль в стабилизации дисперсных систем.

8.4. Устойчивость дисперсных систем

Размеры и масса коллоидных частиц таковы, что наряду с молекулами дисперсионной среды они участвуют в броуновском движении.

Наличие броуновского движения при отсутствии других сил приводит к диффузии коллоидных частиц в объеме раствора и к выравниванию их концентрации по всему объему. Реально такое состояние системы должно получиться в условиях невесомости на орбитальных космических станциях. В земных условиях на систему всегда действует сила тяжести, заставляющая коллоидные частицы двигаться вниз (или вверх, если плотность дисперсной фазы ρ_f меньше, чем плотность дисперсионной среды ρ_{cp}).

-
- Свободное оседание частиц под действием гравитационного поля называется **седиментацией**.
-



Скорость седиментации (v) пропорциональна ускорению силы тяжести g и зависит от вязкости среды η и размера (радиуса) частиц r :

$$v = 2gr^2(\rho_{\phi} - \rho_{\text{ср}})/9\eta.$$

Некоторые примеры времени седиментации (времени, необходимого для оседания частиц на 1 см) водных золей золота и бензола приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Время седиментации водных золей золота и бензола

Радиус частиц, нм	Шарики золота, седиментация вниз	Шарики бензола, седиментация вверх
10^5 (0,1 мм)	2,5 с	380 с = 6,3 мин
1000	4,2 мин	636 мин = 10,6 ч
100	7 ч	53 ч = 4,4 сут
10	29 сут	4380 сут = 12 лет
1,5	3,5 г.	540 лет = 5,4 в.

Таким образом, коллоидные частицы под действием силы тяжести стремятся осесть на дно сосуда (или всплыть), тогда как броуновское движение стремится распределить частицы равномерно по всему объему.

В результате совместного действия этих двух факторов в системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие — закономерный и не зависящий от исходных условий градиент числа частиц по высоте.

В системе с установившемся седиментационно-диффузионным равновесием движущиеся частицы должны непременно сталкиваться друг с другом. Очевидно, что система окажется устойчивой только в том случае, если эти столкновения будут упругими, иначе частицы начнут слипаться, укрупняться, равновесие нарушится, и дисперсная фаза выделится из раствора.

-
- Процесс слипания частиц, сопровождающийся потерей седиментационной устойчивости, разрушением дисперсной системы и полным разделением фаз, называется **коагуляцией**.
-

Современная теория рассматривает коагуляцию как результат действия вандерваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Суммарное действие этих сил приводит к немонотонному изменению энергии взаимодействия как функции расстояния между частицами (рис. 8.11).

Чем больше ζ -потенциал на поверхности частиц, тем при прочих равных условиях выше энергетический барьер E_c на кривой суммарной энергии. В такой ситуации частицы отталкиваются друг от друга и при ζ -потенциале, равном 30—40 мВ или большем, их коллоидный раствор устойчив.

Значение ζ -потенциала очень сильно зависит от количества и заряда ионов, находящихся в растворе. Введение в коллоидную систему индифферентного¹ электролита всегда приводит к уменьшению толщины ионной ат-

¹ Индифферентным в данном случае будет такой электролит, ион которого отличается по составу от ионов, образующих двойной электрический слой.



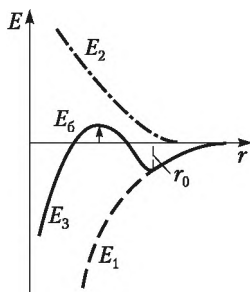


Рис. 8.11. Энергия взаимодействия коллоидных частиц в зависимости от расстояния между ними:

E_1 — энергия притяжения; E_2 — энергия отталкивания; E_3 — суммарная энергия взаимодействия; E_6 — энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц; r_0 — минимальное расстояние между частицами

мосферы и увеличению ζ -потенциала. На величинах энергии взаимодействия это сказывается таким образом, что E_6 уменьшается и равновесное состояние между частицами (r_0) также уменьшается. Уменьшение ζ -потенциала до 15 мВ приводит к тому, что E_6 практически исчезает и тогда любое столкновение ведет к слипанию частиц, наступает коагуляция. Если к такой системе продолжать добавлять электролит, то во многих случаях происходит перезарядка двойного электрического слоя, отталкивание между частицами вновь увеличивается и выпавший осадок дисперсной фазы опять переходит в золь.

-
- Самопроизвольное образование коллоидной системы при добавлении к разделенным фазам каких-либо веществ называется **пептизацией**.
-

В роли таких добавок-пептизаторов могут выступать не только электролиты, но и ПАВ. Адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают механический барьер, который препятствует сближению частиц и стабилизирует тем самым коллоидную систему.

Резюме

Поскольку реакция между веществами, находящимися в разных фазах, протекает на поверхности соприкосновения фаз, степень их измельчения имеет очень большое значение для увеличения скорости реакции. При увеличении степени дисперсности фаз в системе возникают новые свойства, и нужно понимать, какие они и к чему они приводят.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Можно ли получить коллоидный раствор поваренной соли в воде?
2. Хозяйка приготовила из сухого молока жидкое молоко, а из него сделала творог. В каком случае произошла коагуляция, а в каком — пептизация вещества?
3. Хлорид серебра AgCl очень плохо растворим в воде и легко образует коллоидные растворы при сливании разбавленных растворов нитрата серебра AgNO_3 и хлорида натрия NaCl . Как вы считаете, будут ли идентичны поверхностные слои кол-



лоидных частиц, полученных при приливании небольшого количества раствора AgNO_3 к избытку раствора NaCl и при обратном порядке сливания растворов?

Аналитические задания

1. Поверхность стекла гидрофильна. Если на поверхности стакана видны капли воды, значит, он плохо вымыт. Опишите поверхность хорошо вымытого стакана.

2. В формировании пленки мыльного пузыря поверхностно-активные вещества играют решающую роль. Как вы считаете, молекулы ПАВ располагаются на внешней или внутренней поверхности пленки? Или с обеих сторон?

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите долю атомов кремния, расположенных на поверхности кремневого кубика с длиной ребра 1 см (плотность кремния — $2,33 \text{ г/см}^3$, радиус атома — $0,132 \text{ нм}$). Как изменится эта доля, если исходный кубик диспергировать на кубики с длиной ребра 10 нм ?

2. Какую массу воды может адсорбировать $0,357 \text{ г}$ аэросила, имеющего удельную поверхность $297 \text{ м}^2/\text{г}$? При расчете следует считать, что вода образует на поверхности мономолекулярный слой, в котором одна молекула воды занимает площадь 106 нм^2 .





Раздел III

**УЧЕНИЕ
О ХИМИЧЕСКОМ
ПРОЦЕССЕ**





Глава 9

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Изучив материал, изложенный в главе 9, обучающийся должен:

знать

- классификацию химических реакций;
- условия протекания реакций;
- термодинамические и кинетические характеристики реакции;

уметь

• для заданного уравнения реакции определить ее тип: окислительно-восстановительная или обменная;

- определить окислитель и восстановитель;
- расставить стехиометрические коэффициенты;

владеть

- представлениями об особенностях окислительно-восстановительных и обменных реакций;
 - правилами определения степени окисления элемента в его соединении.
-

9.1. Классификация химических реакций

Одна из основных задач химии — получение веществ с заранее заданными свойствами. Процесс получения нужного вещества, как правило, включает в себя несколько превращений, которые на химическом языке называются *реакциями*. Научные основы умения управлять химическими процессами закладывались в XX в. в работах Вант-Гоффа, Гульберга и Вааге, Гиббса, Гельмгольца и других на основе более ранних работ Ломоносова, Лавуазье, Гесса, Фарадея и многих других.

Созданное трудами этих исследователей учение о химическом процессе позволяет ответить на три основных вопроса.

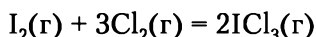
1. Может ли интересующая нас реакция протекать самопроизвольно, и если да, то при каких условиях?
2. Каков механизм этой реакции, будет ли она идти с измеримой скоростью, и как будут влиять условия на ее скорость?
3. Можно ли провести реакцию до конца, т.е. до полного исчезновения, по крайней мере, одного из исходных веществ?

Разумеется, разрабатывая технологию получения того или иного вещества, приходится искать ответы на массу других вопросов, и учение о химическом процессе позволяет это сделать с минимальными затратами сил и средств.

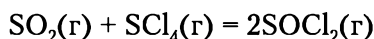
В основе любой химической реакции лежит разрыв одних и образование других химических связей. Иногда это появление новых связей, иногда



лишь перераспределение существующих, что хорошо видно на примере реакций молекулярных соединений. В реакции



вместо одной связи I—I и трех связей Cl—Cl образуется шесть связей I—Cl. В то же время в реакции



и характер связей, и их число сохраняются.

При переходе от реакций превращения молекул к реакциям, в которых участвуют твердые фазы, особенно ионные или атомные кристаллы, изменение числа связей становится далеко не так очевидно, однако в ходе реакции оно, несомненно, имеет место.

Именно поэтому при классификации химических реакций используют не число и характер меняющихся связей, а другие, более формальные, но зато и более доступные для количественного определения характеристики: термодинамические (по изменению энтропии, энтальпии, энергии Гиббса, по обратимости), кинетические (по порядку реакции, молекулярности, механизму), специфические (реакции нейтрализации, гидролиза, этерификации, серебряного зеркала и т.д.).

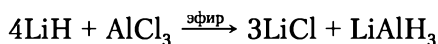
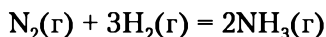
По признаку числа фаз (см. параграф 4.2) реакции делятся на гомогенные и гетерогенные.

-
- **Гомогенными** называются такие реакции, все участники которых — и исходные вещества, и продукты реакции — находятся в одной фазе.
-

Очевидно, что эта фаза является раствором (газовым или жидким).

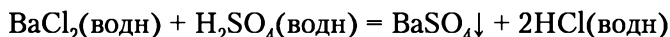
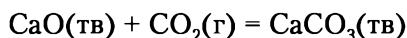
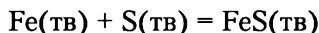
-
- **Гетерогенными** называются такие реакции, участники которых распределены между разными фазами.
-

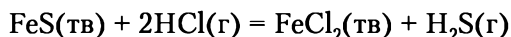
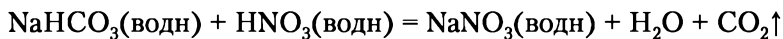
Примерами гомогенных реакций могут служить



Символ (водн) обозначает неопределенное, но большое количество воды как растворителя, т.е. реакция взаимодействия гидроксида натрия с уксусной кислотой протекает в водном растворе. Слово «эфир» над знаком стрелки говорит о том, что реакция протекает в эфирном растворе.

Примерами гетерогенных реакций, в которых участвуют твердые фазы, растворы и газы, могут служить



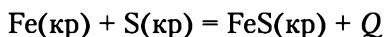
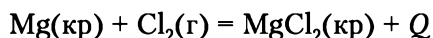
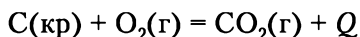


Стрелки указывают на выделение новой фазы из раствора — появление осадка или образование газа.

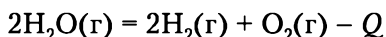
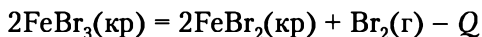
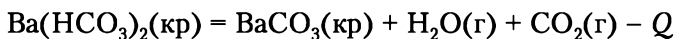
Еще один признак, по которому делятся химические реакции, связан с их энергетическим эффектом. Любая химическая реакция сопровождается некоторым изменением энергии, которое чаще всего проявляется в выделении или поглощении теплоты Q .

- По характеру энергетического эффекта химические реакции делятся на **экзотермические**, т.е. протекающие с выделением теплоты (энергии), и **эндотермические**, т.е. протекающие с поглощением теплоты (энергии).

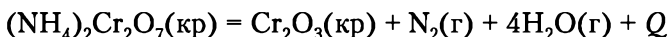
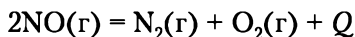
Например, все реакции горения — экзотермические:



Реакции разложения в большинстве своем эндотермические:



Хотя известны случаи, когда разложение вещества сопровождается выделением энергии:



Экзотермически разлагаются взрывчатые вещества.

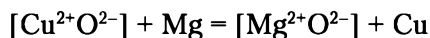
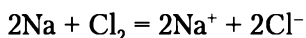
Из закона сохранения энергии следует, и это очень важно понять, что любая реакция, протекающая слева направо с выделением энергии, в обратном направлении протекает с ее поглощением, и наоборот.

Разумеется, два рассмотренных признака не связаны между собой и, например, гомогенная реакция может быть как экзо-, так и эндотермической.

Третий признак, по которому все реакции делятся на обменные и окислительно-восстановительные, связан с перемещением электронов от одного атома (или какой-либо частицы) к другому.

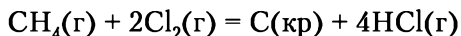
9.2. Окислительно-восстановительные и обменные реакции

Перераспределение химических связей сопровождается изменением электронного состояния атомов, молекул, ионов, участвующих в реакции. Во многих случаях оно является результатом передачи электронов от одних реагирующих частиц другим:



-
- Реакции, сопровождающиеся переносом электронов от одной частицы к другой, называются **окислительно-восстановительными**.
-

Передача электрона может быть и неполной — меняется лишь полярность связей. Например, в реакции



вместо малополярных связей C—H появляются сильно полярные связи H—Cl.

Для удобства описания окислительно-восстановительных реакций в химии используется понятие степени окисления.

- **Степень окисления** есть положительное или отрицательное число, которое по определенным правилам может быть приписано любому элементу в любом соединении и формально представляет собой гипотетический заряд на атоме этого элемента при допущении, что все гетероатомные химические связи чисто ионные.
-

Степень окисления определяется по следующим правилам.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю.

2. Степень окисления элемента в форме одноатомного иона в веществе, имеющем ионное строение, равна заряду этого иона.

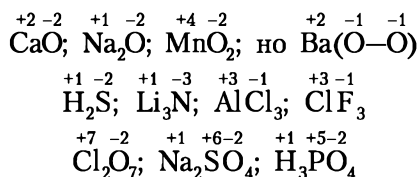
3. В ковалентном соединении электронные пары связи полностью относятся к более электроотрицательному элементу и степени окисления считают образующиеся при этом заряды.

4. Алгебраическая сумма всех степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

В дополнение к этим правилам полезно запомнить степени окисления некоторых наиболее часто встречающихся элементов.

Фтор как наиболее электроотрицательный элемент во всех своих соединениях имеет степень окисления -1 . **Кислород** обычно имеет степень окисления -2 , за исключением: а) фторидов, в которых его степень окисления положительна и б) пероксида водорода и его производных, в которых степень окисления кислорода равна -1 . **Водород** в соединениях с неметаллами имеет степень окисления $+1$, а в соединениях с типичными металлами -1 . **Щелочные металлы** во всех соединениях имеют степень окисления $+1$; **щелочноземельные** — практически всегда $+2$. **Хлор** только в соединениях с более электроотрицательными фтором и кислородом имеет положительные степени окисления, в соединениях с остальными элементами хлор присутствует в степени окисления -1 .

Рассмотрим некоторые примеры:



Следует еще раз подчеркнуть формальность понятия «степень окисления». Если элементы близки по электроотрицательности, часто бывает трудно



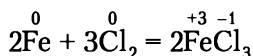
определить, какой из них должен иметь положительную, а какой — отрицательную степень окисления. Например, в соединениях $\overset{-4}{\text{Si}}\overset{+1}{\text{H}}_4$, $\overset{+3}{\text{As}}\overset{-1}{\text{I}}_3$, $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{S}}_2$, во многих органических соединениях знак степени окисления того или иного элемента определяется скорее традициями и аналогиями, чем действительной разницей электроотрицательностей (см. табл. 2.2). И конечно, ни в коем случае нельзя отождествлять степень окисления с действительным зарядом на атоме.

-
- Если в реакции происходит изменение степени окисления хотя бы одного из элементов, то такие реакции относятся к **окислительно-восстановительным**, в противном случае их относят к **обменным взаимодействиям**.
-

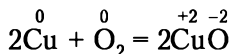
В процессе передачи электронов в окислительно-восстановительной реакции участвует два партнера: два вещества, или две частицы, или два атома внутри одной частицы.

-
- Вещество (частица, атом, элемент), отдающее электроны, называется **восстановителем**; вещество (частица, атом, элемент), принимающее электроны, называется **окислителем**.
-

Вот два простейших примера:



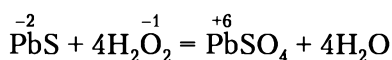
здесь железо — восстановитель, хлор — окислитель;



здесь медь — восстановитель, кислород — окислитель.

В этих реакциях металлы — это восстановители, их атомы отдают электроны, а неметаллы — окислители, их атомы принимают электроны.

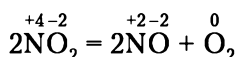
В реакции



окислитель — пероксид водорода, а восстановитель — сульфид свинца. Хотя можно сказать и так: окислитель — кислород в пероксиде водорода, а восстановитель — сульфидный анион в сульфиде свинца, или сера в степени окисления -2 .

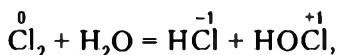
В результате реакции восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается.

Восстановитель и окислитель могут входить в состав одной молекулы. Например, при нагревании диоксида азота азот в степени окисления $+4$ окисляет кислород в степени окисления -2 до свободного, а сам восстанавливается до N:



Восстановителем и окислителем может быть один и тот же элемент, если только он находится в промежуточной (не самой высокой и не самой

низкой) степени окисления. Например, при растворении хлора в воде происходит реакция



в которой один атом хлора выступает в роли окислителя, а другой — в роли восстановителя. Реакции такого типа называются реакциями *диспропорционирования*.

Как окислительно-восстановительные, так и все прочие реакции удобно объединить в несколько типов, основываясь на особенностях протекания реакций: образовании сложных веществ из более простых, разложении сложных веществ на простые и т.д. Во многих случаях они имеют специфические групповые названия. Наиболее важные из них вместе с характерными примерами приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Названия реакций

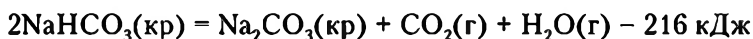
Тип реакции	Обменные	Окислительно-восстановительные
Реакции соединения (присоединения)	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 = \text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{Mg} + \text{S} = \text{MgS}$ $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4$
Реакции разложения	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}$
Реакции замещения (вытеснения, обмена)	$\text{KCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ $\text{NaOH} + \text{HBr} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{NaI} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{I}_2$ $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

В растворах окислительно-восстановительные реакции протекают, как правило, с участием растворителя и будут рассмотрены позже (см. гл. 16).

Окислительно-восстановительные реакции играют чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности — при фотосинтезе растений и при дыхании и питании животных; в технологических процессах — при сжигании топлива, при получении металлов, в подавляющем большинстве синтезов фармацевтических препаратов; при осуществлении любых электрохимических процессов; при приготовлении пищи и хранении продуктов и во многих других случаях.

9.3. Условия протекания реакций

Любое химическое превращение происходит в каких-то условиях. Уравнение химической реакции несет достаточно большую, но все же неполную информацию о реальном протекании процесса, и если словесные пояснения отсутствуют, то условия приходится домысливать. Например:



Даже если дано такое подробное уравнение, в котором указаны состояния участников реакции и ее энергетический эффект, то все равно остается неясно: 1) при какой температуре идет процесс; 2) открыта или закрыта система, а значит, меняется или остается постоянным давление в системе;



3) какова степень дисперсности исходного гидрокарбоната, а значит, и какова скорость процесса, и многое другое.

Последовательность смешения веществ, избыток или недостаток того или иного реагента, выбор растворителя, наличие катализатора, температура, при которой идет процесс, удаление продуктов реакции по мере появления или сохранение их в закрытой системе — все эти факторы могут играть существенную, иногда даже определяющую роль при проведении того или иного процесса. Поэтому очень важно, обсуждая любую реакцию, представить себе те условия, в которых эта реакция может совершаться.

9.4. Термодинамические и кинетические характеристики реакции

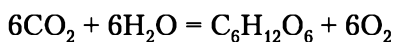
Для того чтобы выяснить, будет ли реально протекать данная реакция в определенных условиях, необходимо ответить на два вопроса: во-первых, возможна ли в принципе самопроизвольная реакция в выбранных условиях и, во-вторых, если возможна, то какова будет ее скорость.

Мы знаем множество случаев, когда вещества или смеси, потенциально способные к реагированию, могут сохраняться неизменными сколь угодно долго. Порох и другие взрывчатые вещества не взрываются сами по себе. Для начала реакции необходимо повышение температуры хотя бы в небольшом объеме вещества, либо путем нагревания, либо при ударе. После этого реакция протекает самопроизвольно с большим выделением энергии и достаточно большой скоростью — происходит взрыв.

Вопрос о том, может ли в принципе та или иная реакция самопроизвольно протекать в тех или иных условиях, рассматривает *химическая термодинамика*.

Следует особо подчеркнуть, что выводы термодинамики относятся к возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса. Если термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что реакция невозможна, то это означает только, что она невозможна как самопроизвольный процесс, а не то, что эту реакцию вообще нельзя осуществить.

Процесс



термодинамически запрещен. Однако в присутствии источника энергии (и катализатора) он осуществляется в природе растениями в грандиозных масштабах:



Химическая термодинамика, как и термодинамика вообще, рассматривает переход системы из одного состояния в другое, полностью абстрагируясь от механизма перехода. Для термодинамического подхода безразлично, как перешла система из состояния исходных веществ в состояние продуктов реакции, но зато этот метод позволяет сказать, может ли такой переход произойти самопроизвольно или для того, чтобы его осуществить, надо затратить энергию или совершить работу.

Вопрос о том, как совершается переход исходных веществ в продукты реакции и как зависит его скорость от условий, в которых происходит реакция, рассматривает *химическая кинетика*.



Если при каких-то условиях реакция термодинамически запрещена, бессмысленно обсуждать ее скорость — никакие ухищрения не заставят такую реакцию протекать самопроизвольно. Если же при каких-то условиях реакция термодинамически разрешена, но реально в этих условиях не идет, то можно, изучив ее механизм, найти самую медленную стадию и тогда попытаться заменить ее другой, более быстрой, введя, например, соответствующий катализатор.

Таким образом, совокупность термодинамического и кинетического методов позволяет понять, почему и как происходят химические реакции, и получить сведения — теории, законы, числовые характеристики, — необходимые для того, чтобы управлять реакциями.

Современная химия немыслима без активного использования этих двух подходов — термодинамического и кинетического.

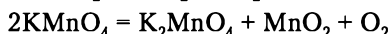
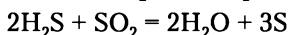
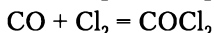
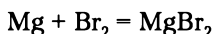
Резюме

Вы видите, что многие термины, характеризующие химические системы, используются и как характеристики реакций. Теперь необходимо разобратся в существе и терминологии описания окислительно-восстановительных реакций. Составление уравнений этих реакций основано на представлениях об изменении степени окисления элементов, о превращениях окислителя и восстановителя. Необходимо освоить все понятия и научиться с ними работать.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Может ли степень окисления какого-либо элемента равняться +2, +5, +10 или -1, -3, -5, -7?
2. Вы зажигаете спичку, ею вы зажигаете свечку и горелку газовой плиты. Есть ли из этих трех реакций горения хотя бы одна гетерогенная?
3. Определите, какой элемент является окислителем, а какой — восстановителем в следующих реакциях:



Аналитические задания

1. Все элементы образуют вещества, в которых они имеют одинаковую для всех элементов степень окисления. Назовите данные вещества.
2. Существует единственный элемент, простое вещество которого ни при каких обстоятельствах не может быть восстановителем. Назовите его.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите степени окисления каждого элемента в соединениях:
а) N_2 , N_2O , NO_2 , N_2O_3 , NH_3 ;
б) NaNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, BaMnO_4 , $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$;



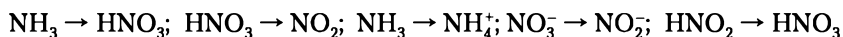
в) KClO_3 , Na_3PO_4 , CrPO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2$;

г) ZnSiO_3 , Ag_2CO_3 , SrCrO_4 , $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, NH_4Cl .

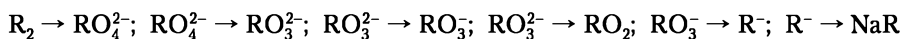
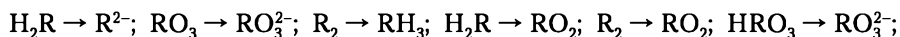
2. Напишите формулы кислородсодержащих кислот брома, в которых бром имеет степени окисления +5, +1, +7, +3.

3. Приведите примеры веществ, в которых степени окисления одного, выбранного вами элемента, менялись бы от -3 до +5.

4. Укажите, какие переходы соединений азота соответствуют его окислению, а какие — восстановлению:



5. Ниже приведены переходы между соединениями произвольных элементов, обозначенных символом R. Укажите переходы: а) в которых элемент R окисляется; б) в которых элемент R восстанавливается; в) в которых элемент R не меняет степени окисления.



6. Какой элемент восстанавливается в процессе вашего дыхания?



Глава 10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

Изучив материал, изложенный в главе 10, обучающийся должен:

знать

- основные понятия и определения химической термодинамики: тепловой эффект реакции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса;
- первое начало термодинамики и закон Гесса; второе и третье начала термодинамики;

уметь

- пользоваться таблицами стандартных термодинамических характеристик химических веществ;
- определять на их основе направление химического процесса;

владеть

- приемами вычисления термодинамических характеристик химических реакций при заданных условиях.
-

10.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Термодинамика возникла как теория тепловых (паровых) машин, т.е. таких машин, в которых теплота превращается в работу.

-
- **Термодинамика** — наука о превращениях одних видов энергии и работы в другие.
-

В своем развитии термодинамика пришла к некоторым основным обобщениям, которые получили название начал термодинамики. Этих начал всего три. Все остальное содержание термодинамики есть следствия из них. Именно поэтому термодинамику как науку отличают логичность и последовательность суждений; взаимная согласованность количественных результатов и высокая степень формализма. Законы термодинамики выведены для абстрактных систем и столь общи, что они широко используются в самых различных областях естествознания — физике, химии, геологии, биологии, астрономии, математике.

-
- Часть термодинамики, которая рассматривает превращения энергии и работы при химических реакциях, называется **химической термодинамикой**.
-

Термодинамический подход к химическим превращениям заключается в том, что рассматривается изменение некоторых свойств химической сис-



темы в результате ее перехода из одного состояния в другое. Количественной мерой изменения свойств в термодинамике служит изменение функций состояния.

- **Функцией состояния** называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от предыстории системы и изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от того, каким образом был произведен этот переход, а зависит только от состояния системы.

Чтобы можно было пользоваться функциями состояния, необходимо точно обозначить сами состояния. Для этого служат переменные, называемые **параметрами состояния**. Некоторые функции и параметры состояния приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Функции и параметры состояния

Параметры состояния	
Давление P	$P = F/S$ = сила/площадь
Объем V	Часть пространства, занимаемая системой
Число молей n	n = число молекул/число Авогадро $n = m/M$ = масса/молярная масса
Температура T	$T = PV/nR$ для идеального газа (для тройной точки воды принято $T = 273,16$ К)
Стандартное давление P^0	$P^0 = 1$ атм = 760 мм рт. ст. = 101,3 кПа
Стандартная температура T^0	$T^0 = 25^\circ\text{C} = 298,16$ К
Функции состояния	
Внутренняя энергия U	$U = Q - A$
Энтальпия H	$H = U + PV$
Энтропия S	$S = Q/T = R \ln W$
Энергия Гиббса G	$G = H - TS$

Кроме того, в термодинамике используются еще две функции, которым собственно и посвящена термодинамика, но которые не являются функциями состояния, — это работа A и теплота Q .

Любая система, переход которой из одного состояния в другое рассматривает термодинамика, отделена от внешней среды границей — реальной или воображаемой. Если эта граница жесткая, то объем системы постоянен.

- Процессы, протекающие при постоянном объеме, называются **изохорическими** (или **изохорными**).

К их числу относится, например, приготовление жаркого в кастрюле-сковородке с герметически закрывающейся крышкой.

Граница системы может быть и подвижной. Тогда система находится под действием внешних сил, в частности под атмосферным давлением.



-
- Процессы, протекающие при постоянном давлении, называются **изобарическими** (или **изобарными**).
-

Например, таким процессом является варка варенья.

Система, находящаяся под атмосферным давлением и увеличивающая свой объем, совершает работу против сил внешнего давления. Работа может быть полезной: вода, превращаясь в пар, двигает поршень, или бесполезной — заполняя оболочку воздушного шарика, газ вытесняет воздух из того объема, который теперь занимает шарик. Важно отметить, что такая же работа совершается и в том случае, если образовавшийся газ просто уходит в атмосферу. Это означает, что в любом изобарном процессе совершается работа, равная произведению внешнего давления на изменение объема: $A = P_{\text{внешн}} \cdot \Delta V$. Чем больше ΔV , тем больше работа. В химических реакциях ΔV в основном определяется изменением числа молей газообразных участников, поскольку изменения объемов при твердофазных реакциях или реакциях в жидких растворах малы.

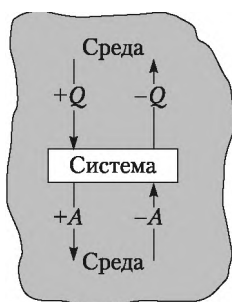


Рис. 10.1. Обмен теплотой и работой

В общем случае, во время химической реакции между системой и средой происходит обмен теплотой Q и работой A в направлениях, показанных на рис. 10.1.

Работа, совершаемая системой над внешней средой, считается положительной, а совершаемая над системой — отрицательной.

Теплота определяется числом джоулей (или килоджоулей), полученных или отданных системой.

Теплота, полученная системой, считается положительной, а отданная системой во внешнюю среду — отрицательной.

-
- Процессы, протекающие в системе в условиях, когда отсутствует обмен теплотой между системой и внешней средой, называются **адиабатическими**.
-

Однако гораздо чаще выбирают такие условия, при которых обмен теплотой совершается, но температура в системе поддерживается постоянной.

-
- Процессы, протекающие в системе при постоянной температуре, называются **изотермическими**.
-

10.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия

Первое начало или первый закон термодинамики — закон сохранения и превращения энергии.

Первое начало термодинамики утверждает, что изменение внутренней энергии системы равно разности между количеством теплоты, получен-



ной системой из среды, и количеством работы, произведенной системой над средой, в частности, работы расширения:

$$U = Q - A = Q - P\Delta V.$$

Если реакция изохорная, то $V = \text{const}$ и $\Delta V = 0$. В этих условиях $P\Delta V = 0$. Тогда

$$U = Q_v,$$

где Q_v — количество теплоты, полученное (или отданное) системой при постоянном объеме.

Если же реакция изобарная, то она проходит при постоянном внешнем давлении $P = P_{\text{внешн}} = \text{const}$, тогда $\Delta V \neq 0$, $\Delta VP_{\text{внешн}} \neq 0$ и

$$U = Q_p - \Delta VP_{\text{внешн}}. \quad (10.1)$$

Поскольку реакции в большинстве случаев проходят в изобарных условиях, удобнее пользоваться другой функцией состояния, называемой *энтальпией* (H):

$$H = U + PV.$$

Изменение энтальпии в реакции будет равно

$$\Delta H = U + \Delta(PV) = U + P\Delta V + V\Delta P.$$

Учитывая выражение (10.1), получаем

$$\Delta H = Q_p - P\Delta V + V\Delta P + P\Delta V = Q_p + V\Delta P,$$

а поскольку реакция проходит в изобарных условиях, т.е. $P = \text{const}$, то $\Delta P = 0$ и $V\Delta P = 0$. Тогда окончательно

$$\Delta H = Q_p.$$

Таким образом, изменение энтальпии однозначно связано с количеством теплоты, полученной или отданной системой при изобарном переходе, и именно изменение энтальпии ΔH обычно принимают за меру теплового эффекта химической реакции.

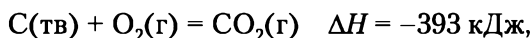
10.3. Термохимия. Закон Гесса

Образование, изменение, перераспределение химических связей, переход в возбужденное состояние, переход из одного агрегатного состояния в другое — все эти и многие другие процессы сопровождаются изменением внутренней энергии как результат того, что система обменивается энергией со средой. При химических реакциях такой обмен может осуществляться разными формами энергии: тепловой, световой, электрической, механической энергии. В подавляющем большинстве случаев химические реакции сопровождаются изменением теплоты. Поскольку все виды энергии и работы эквивалентны, принято выражать полное изменение энергии при химической реакции в форме теплоты. Смежные разделы химии и химической термодинамики, занимающиеся изучением тепловых эффектов химических реакций, называются *термохимией*.



-
- **Тепловым эффектом** химической реакции считается изменение энтальпии при изобарном переходе определенного числа молей исходных веществ в соответствующее число молей продуктов реакции, выраженное в единицах тепловой энергии — джоулях (или калориях).
-

При этом сохраняются термины «экзо-» и «эндотермическая реакция»: реакции, идущие с выделением энергии ($\Delta H < 0$), называются *экзотермическими*; реакции, идущие с поглощением энергии ($\Delta H > 0$), — *эндотермическими*. Например, реакция горения — экзотермическая:



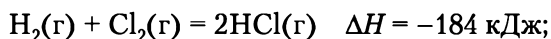
а реакция разложения воды — эндотермическая:



Первым обобщением в термохимии был **закон Лавуазье — Лапласа**.

Тепловые эффекты реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, равны по величине и противоположны по знаку.

Например:



Фундаментальный закон термохимии был сформулирован в 1840 г. Г. И. Гессом — академиком Петербургской Академии наук.

Закон Гесса гласит следующее.

Изменение энтальпии при переходе от исходных веществ к продуктам реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от пути перехода, т.е. числа и последовательности промежуточных стадий.

На основе закона Гесса в химической термодинамике создана система расчета тепловых эффектов реакций.

Процесс получения любого химического соединения всегда можно представить как гипотетическую последовательность реакций, исходными в которых являются простые вещества. Тогда любую реакцию можно рассматривать как совокупность двух стадий:

- 1) разложение всех исходных веществ на простые вещества;
- 2) образование из полученных простых веществ нужных продуктов.

Из закона Лавуазье — Лапласа следует, что энтальпия разложения сложного вещества на простые и энтальпия образования этого вещества из простых веществ равны по величине и противоположны по знаку. Это означает, что расчеты можно проводить с использованием любой из этих величин.

В основу системы расчетов положены энтальпии образования веществ, отнесенные к стандартным состояниям и стандартными условиями.

-
- **Стандартным состоянием** вещества называется такое его агрегатное состояние (такая кристаллическая модификация), которое устойчиво (т.е. обладает наименьшей энтальпией) при стандартных условиях.
-



За стандартные условия приняты температура 25°C (точно) и давление 101 325 Па (101 кПа).

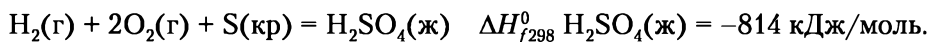
Энтальпии (теплоты) образования простых веществ в стандартных состояниях и при стандартных условиях приняты равными нулю.

Переход из стандартного состояния в любое другое сопровождается увеличением энтальпии, т.е. эндотермическим тепловым эффектом. Например, стандартным состоянием кислорода является газообразный молекулярный кислород O_2 , но не озон O_3 , стандартным состоянием воды — жидкая вода, натрия — металлический натрий, углерода — графит, но не алмаз, серы — ромбическая сера.

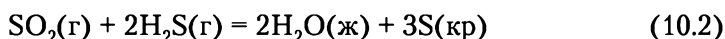
Образование любого сложного вещества из простых веществ сопровождается изменением энтальпии, т.е. тепловым эффектом.

- **Энтальпией (теплотой) образования** сложного вещества из простых веществ называется тепловой эффект реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенный к 1 моллю получающегося вещества, находящегося в стандартном состоянии.

Для краткости ее называют энтальпией (теплотой) образования и обозначают ΔH_{f298}^0 . В этом обозначении знак « 0 » означает, что все вещества находятся в стандартных состояниях. Буква f (от англ. *formation* (образование)) означает, что это энтальпия образования данного вещества непременно из простых веществ, а не из каких-нибудь других. Индекс « $_{298}$ » означает, что энтальпия образования определена (или рассчитана) при температуре 298 К (25°C). Так, например, $\Delta H_{f298}^0 H_2SO_4(ж)$ есть тепловой эффект, определенный или рассчитанный при стандартных условиях для реакции



Используя значения ΔH_{f298}^0 участников реакции, можно рассчитать тепловой эффект реакции. Допустим, нужно рассчитать ΔH^0 реакции



На рис. 10.2 показаны энтальпии разложения исходных веществ на простые вещества и энтальпии образования продуктов реакции: термохимический цикл процесса.

Такие циклы отражают важное свойство энтальпии как функции состояния: если провести последовательно все отдельные стадии так, чтобы в конце концов система вернулась в исходное состояние, то в соответствии с законом Гесса суммарное изменение энтальпии будет равно нулю. Отсюда следует следующее.

Тепловой эффект реакции ΔH^0 равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.

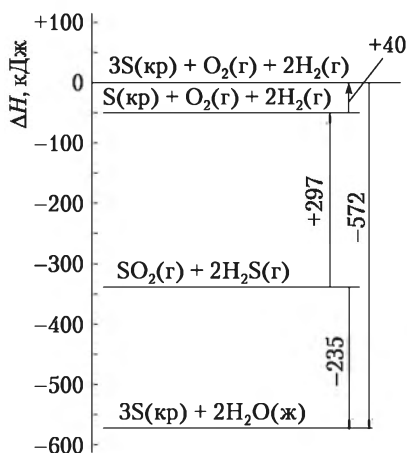


Рис. 10.2. Термохимический цикл

Поскольку ΔH_{f298}^0 приводится в расчете на 1 моль, то при вычислении ΔH^0 соответствующая величина умножается на число молей веществ, участвующих в реакции. Например, для реакции (10.2)

$$\Delta H^0 = [2\Delta H_{f298}^0 \text{ H}_2\text{O(ж)} + 3\Delta H_{f298}^0 \text{ S(кр)}] - \\ - [\Delta H_{f298}^0 \text{ SO}_2(\text{г}) + 2\Delta H_{f298}^0 \text{ H}_2\text{S(г)}].$$

Учитывая, что для простого вещества S(кр) $\Delta H_{f298}^0 \text{ S(кр)} = 0$, получаем

$$\Delta H^0 = [2 \text{ моль } (-286 \text{ кДж/моль})] - \\ - [1 \text{ моль } (-297 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль } (-20 \text{ кДж/моль})] = -235 \text{ кДж}.$$

Работы Гесса послужили мощным стимулом для развития термохимических исследований. Накопление фактического материала о теплотах химических реакций имело большое практическое значение, например, для сравнения теплотворной способности горючих материалов. В то же время эти данные использовались и в области теоретической химии в попытках ответить на вопрос: что является движущей силой химической реакции? В середине XIX в. сначала Г. Гесс (1849), а затем Т. Томсен (1852) высказали соображения о том, что количество выделенной при реакции теплоты может служить мерой движущей силы химической реакции.

Более определенно это сформулировал М. Бертло в 1864 г. в положении, известном как **принцип Бертло — Томсена**.

В реагирующей химической системе протекает та реакция, при которой выделяется максимальное количество теплоты.

Действительно, при обычных условиях самопроизвольно протекают экзотермические реакции: горят уголь и водород в кислороде, взрывается порох, с выделением теплоты реагируют металлы с хлором. В частности, принцип Бертло — Томсена хорошо приложим к реакциям, протекающим в твердых и жидких фазах, но очень скоро стало понятным, что он не может быть общим, поскольку при высоких температурах реакции с участием газов часто идут вопреки этому принципу, не с выделением, а с поглощением теплоты:



Совершенно непонятно с позиций этого принципа существование обратимых реакций, которые при одинаковых условиях (T и P) могут идти как в прямом, так и в обратном направлениях. Очевидно, что одна из этих реакций должна идти с поглощением теплоты, вопреки принципу Бертло — Томсена.

Тепловой эффект реакции (ΔH) обусловлен прежде всего изменением внутренней энергии вещества (ΔU). Приведенные примеры показывают, что изменение этих функций состояния не может в общем случае служить единственной характеристикой, определяющей возможность самопроизвольного протекания химической реакции.



10.4. Второе и третье начала термодинамики. Энтропия

Интуитивно нам понятно, что самопроизвольно должны протекать процессы, идущие с выделением энергии, например реакции горения. Но, вообще говоря, в природе самопроизвольно протекают и эндотермические процессы, например колоссальное количество теплоты тратится весной на плавление льда и снега. Если возможность первых обусловлена изменением энергии (стремлением системы к минимуму энергии), то возможность вторых должна быть обусловлена изменением какого-то другого свойства. Это свойство называется энтропией.

При обсуждении химических проблем удобно исходить из определения энтропии, данного Л. Больцманом: энтропия (S) пропорциональна логарифму термодинамической вероятности (W) состояния системы:

$$S = k \ln W,$$

где k — постоянная Больцмана; W — термодинамическая вероятность (определяется числом микросостояний, которыми может осуществляться рассматриваемое состояние).

Приведем простой пример того, как соотносятся макро- и микросостояния системы. Пусть наша «система» — зрительный зал кинотеатра. В зале 10 рядов по 10 кресел. Обозначим все кресла № 1 — колонка 1, все кресла № 2 — колонка 2 и т.д. Как могут рассестись зрители в зале? Например, для того, чтобы сидящим сзади было лучше видно, администрация кинотеатра рассаживает зрителей строго по росту: в кресле № 1 первого ряда сидит самый низенький зритель, к концу ряда рост увеличивается, а следующий по росту садится в кресло № 1 второго ряда и т.д. При таком распределении зрители в колонке тоже сидят по росту. Самый высокий зритель сидит в последнем кресле 10-го ряда и никому не загроаживает экран. Для того чтобы так рассадить зрителей, администрации необходимо проделать очень большую работу — разобрать зрителей по росту и заставить каждого занять предназначенное ему место. Такому состоянию зрительного зала отвечает единственное микросостояние, при котором каждый зритель сидит на строго определенном месте.

Желаемый эффект администрация может получить проще: в каждой колонке зрители должны сидеть по росту, а в рядах этого можно не соблюдать. Тогда из 100 человек надо выбрать произвольно 10 и рассадить их по росту в первой колонке, затем еще 10 во второй и т.д. Число микросостояний в этом случае будет равно числу сочетаний из 100 по 10, что составляет около 10^{13} .

Наконец, самое большое число микросостояний, равное $100! \approx 10^{100}$, будет в том случае, если каждый садится на любое свободное место. Тогда неупорядоченность системы по росту зрителей будет максимальной.

Химия имеет дело с такими системами, в которых количество частиц очень велико, например 1 моль составляют $6 \cdot 10^{23}$ частиц. В этом случае число микросостояний становится невообразимо большим, если, конечно, частицы могут перемещаться, а не закреплены строго на своих местах, как зрители в кинозале.

Совершенно строго энтропия была введена в термодинамике как функция состояния, изменение которой определяется отношением количества



теплоты, полученной (или отданной) системой при температуре T , к этой температуре:

$$S = Q/T.$$

Если изолированная система получает некоторое количество теплоты при постоянной температуре, то вся теплота идет на увеличение беспорядочного, хаотического движения частиц, т.е. на увеличение энтропии. Так происходит при плавлении вещества или при его испарении в изотермических условиях, например при кипении. Наоборот, при увеличении порядка, например при кристаллизации жидкости, уменьшается энтропия системы и выделяется скрытая теплота плавления.

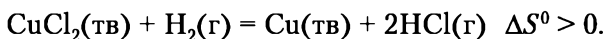
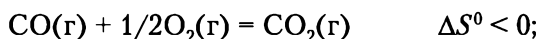
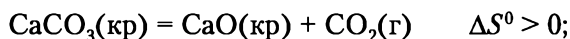
В газе, где каждая частица движется независимо от других, неупорядоченность существенно больше, чем в идеальном кристалле. Жидкость занимает промежуточное положение. Соответственно и энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем в жидком, а в жидком больше, чем в твердом.

Второе начало термодинамики утверждает следующее.

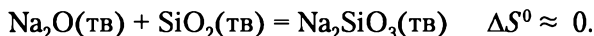
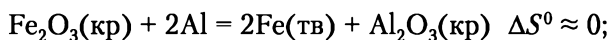
В изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии.

Увеличение энтропии определяет возможность самопроизвольного протекания таких процессов, как диффузия газов и жидкостей, осмос и любой процесс растворения.

В химических реакциях с участием газообразных веществ изменение энтропии связано прежде всего с изменением числа молей газов. Если число молей газа в реакции увеличивается, то энтропия при реакции также увеличивается и наоборот. Например,



Если же реакция идет без участия газообразных веществ или число молей газов в реакции не меняется, то изменение энтропии мало и знак не может быть предсказан на основании уравнения реакции:



Второе начало термодинамики говорит только о направлении изменения энтропии в процессе, но ничего не говорит об абсолютном значении энтропии. Уже в середине XIX в. экспериментально было установлено, что температурные зависимости энтропии всех веществ принципиально одинаковы (рис. 10.3): при понижении температуры газа его энтропия медленно уменьшается, далее, при конденсации газа в жидкость, энтропия скачком понижается.



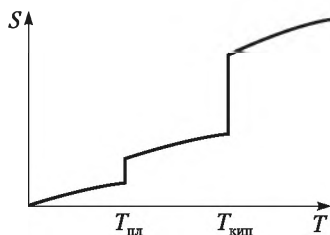


Рис. 10.3. Изменение энтропии вещества при нагревании

В жидкости картина повторяется: идет медленное уменьшение и падение скачком при кристаллизации. Долгое время открытым оставался вопрос: как меняется энтропия кристалла при приближении к абсолютному нулю?

В 1911 г. М. Планк, обобщив имевшиеся к тому времени экспериментальные данные, на основании новых теорий постулировал следующее.

Для идеального кристалла при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия также стремится к нулю: $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Третье начало термодинамики гласит следующее.

Энтропия идеального кристалла при 0 К равна нулю.

Таким образом, в отличие от энергии, значения энтропии отсчитываются от нуля и могут быть найдены для любого состояния вещества и любых условий.

Энтропия измеряется в единицах Дж/К и, так же как и энтальпия, относится к определенному количеству вещества, обычно к 1 моль. В общем, для веществ в одинаковых состояниях, энтропия увеличивается с ростом молярной массы.

В табл. 10.2 приведены энтропии S_{298}^0 некоторых веществ в различных агрегатных состояниях при 25°C.

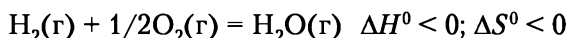
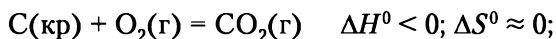
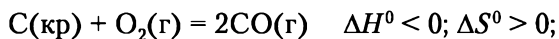
Таблица 10.2

Энтропии некоторых веществ

Вещество	S_{298}^0 , Дж/(К·моль)	Вещество	S_{298}^0 , Дж/(К·моль)
Al(тв)	8,3	BeO(тв)	14,1
Ba(тв)	62,8	BaO(тв)	70,4
I ₂ (тв)	116,1	KCl(тв)	82,5
F ₂ (г)	202,7	NO ₂ (г)	240,0
H ₂ (г)	130,6	H ₂ O(ж)	69,9
O ₂ (г)	205,0	H ₂ O(г)	188,7

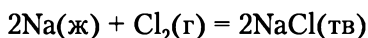
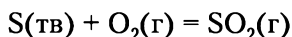
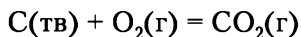
Таким образом, в химию вошла еще одна характеристика реакции — изменение энтропии ΔS и еще один критерий — стремление системы к максимуму энтропии.

Совершенно очевидно, что две движущие силы химической реакции — стремление к минимуму энергии и к максимуму энтропии могут не совпадать по направлению действия. Так, например, в трех экзотермических реакциях



изменение энтропии существенно различно: положительно, отрицательно и близко к нулю.

Очевидно, что при низких температурах, когда изменения энтропии малы, возможность определяется прежде всего тепловым эффектом, т.е. знаком ΔH . В этих условиях справедлив принцип Бертло — Томсена. Однако если ΔH велико, а ΔS мало, то роль энтропии невелика и знак ΔH определяет возможность протекания реакции не только при низких температурах ($T \rightarrow 0$), но и при температурах 300—600 К, т.е. при стандартной и даже более высокой температуре. Например, в этих условиях самопроизвольно протекают реакции, определенно идущие с уменьшением энтропии:



Что же касается высоких температур, то вопрос о роли энтропийного фактора в этих условиях не так прост. Во всяком случае, если химическим процессом управляют две тенденции, действующие в разных направлениях, — $\Delta H < 0$, но $\Delta S < 0$ или $\Delta S > 0$, но и $\Delta H > 0$, тогда, очевидно, возможны такие условия, при которых обе тенденции, оба фактора будут уравнивать друг друга.

Очевидно, имеет смысл придумать такую функцию состояния, которая бы одновременно учитывала роль обеих движущих сил — и изменение энтальпии, и изменение энтропии, и влияние на них температуры.

10.5. Энергия Гиббса и направление химического процесса

Новую функцию состояния ввел в термодинамику Дж. Гиббс. Впоследствии она получила имя автора — энергия Гиббса и обозначается G . Эта функция вводится через уже известные нам энтальпию и энтропию:

$$G = H - TS$$

или

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

В химической термодинамике энергия Гиббса (иначе ее называют *свободная энергия*) играет исключительно важную роль, поскольку при изотермических условиях именно изменение энергии Гиббса определяет возможность самопроизвольного протекания химической реакции и максимальную полезную работу, которую при этом может произвести система.

Термодинамика утверждает следующее.

В любой закрытой системе при постоянном давлении и температуре возможен только такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$, причем ΔG равно максимальной полезной работе.



При этом вклады энтальпийного и энтропийного факторов существенно зависят от температуры. Так, уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ показывает, что если $T \rightarrow 0$ К, то $\Delta G \rightarrow \Delta H$. Таким образом, при низких температурах величина и знак ΔG определяются величиной и знаком ΔH . При низких температурах самопроизвольно протекают, как правило, экзотермические реакции.

Если же $T \rightarrow \infty$, то $\Delta G \rightarrow -T\Delta S$. При высоких температурах величина и знак ΔG определяются величиной и знаком ΔS . При высоких температурах самопроизвольно протекают, как правило, реакции, ведущие к увеличению энтропии.

Обсуждаемые характеристики: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса используются при расчетах, связанных с выбором условий для успешного проведения химических реакций, выхода целевых продуктов, энергетических балансов. Как правило, подобные расчеты ведутся для стандартных состояний веществ, поэтому в таблицах значений ΔH , ΔS , ΔG приводятся значения для стандартных состояний веществ, что обозначается значком «⁰». Температура обозначается нижним индексом, причем в приближенных расчетах ΔH^0 и ΔS^0 считаются независимыми от температуры и ее часто даже не указывают. Но ΔG^0 есть линейная функция температуры, и потому всегда необходимо указывать, к какой именно температуре относится обсуждаемое значение ΔG^0 .

Приближенно зависимость изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры описывается уравнением

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (10.3)$$

где T — интересующая нас температура; ΔH_{298}^0 — стандартный тепловой эффект реакции; ΔS_{298}^0 — стандартное изменение энтропии в реакции.

Значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 реакций находятся по закону Гесса с использованием табличных величин для ΔH_{f298}^0 и S_{f298}^0 участников реакции.

Существенно отметить, что ΔG_T найденное для произвольных, нестандартных условий, конечно, отличается от ΔG_T^0 причем разница значений определяется парциальными давлениями (или концентрациями) участников реакции, которые находятся под знаком логарифма.

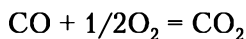
Для реакции

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln(P_C^c \cdot P_D^d / P_A^a \cdot P_B^b), \quad (10.4)$$

где под знаком логарифма стоит отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции в степенях их стехиометрических коэффициентов к произведению парциальных давлений исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. Расчеты показывают, что при реально осуществимых изменениях парциальных давлений (или концентраций) второе слагаемое в уравнении (10.3) изменяется в пределах 50 кДж. Значит, если слагаемое ΔG_T^0 по модулю значительно больше 50, то именно его знак будет определять знак ΔG_T и возможность самопроизвольного протекания процесса при данной температуре.

Например, для реакции



при 1000 К стандартное изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_{1000}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -283\,000 + 1000 \cdot 87 = -196\,000 = -196 \text{ кДж.}$$

Поскольку $|196| \gg |50|$, то при любых практически осуществимых парциальных давлениях участников реакции $\Delta G_{1000}^0 < 0$ и при этой температуре реакция всегда термодинамически разрешена.

Таким образом, изменение энергии Гиббса есть тот критерий, который определяет термодинамическую возможность самопроизвольного протекания той или иной реакции. Если при каких-то условиях $\Delta G < 0$, то при этих условиях реакция должна протекать самопроизвольно. Должна. Но будет ли она идти реально, зависит от ее скорости. Обратимся теперь к законам химической кинетики.

Резюме

Термодинамический подход позволяет при выбранных условиях рассчитать значение и знак ΔG реакции, т.е. получить ответ на вопрос: может ли при этих условиях реакция протекать самопроизвольно? Кроме того, величина ΔG_T^0 будет необходима при обсуждении проблемы химического равновесия. Так что постарайтесь понять три начала термодинамики и научиться вычислять значения ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_T^0 .

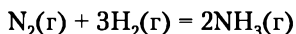
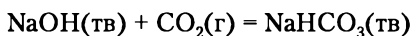
Практикум

Вопросы для самоконтроля

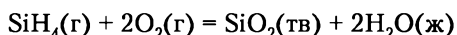
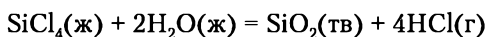
1. Из пункта *A* в пункт *B* можно попасть самыми разными путями, но только один путь есть функция состояния. Какой?
2. Всегда ли стандартное состояние вещества отвечает его реальному состоянию? Какой смысл имеют такие обозначения, как, например, ΔH_{f298}^0 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{г})$, ΔH_{f298}^0 $\text{NaOH}(\text{г})$, S_{298}^0 $\text{Fe}(\text{г})$, S_{298}^0 $\text{O}_2(\text{ж})$?
3. Среди реально осуществляемых химических реакций эндотермических реакций ничуть не меньше, чем экзотермических. Однако привести примеры эндотермических реакций, самопроизвольно протекающих при стандартных условиях, не так-то просто. Объясните, почему.

Аналитические задания

1. Укажите среди приведенных реакций те, которые идут с уменьшением энтропии:



2. При стандартных условиях протекают реакции:



Для обеих реакций $\Delta G_{298}^0 < 0$. Не пользуясь таблицами, определите, какая из реакций не может быть эндотермической.



Пример решения задачи

Вычислите по табличным данным ΔG^0 реакции разложения хлорида аммония на газообразные аммиак и хлороводород при стандартной температуре.

Решение. Находим ниже в таблице значения ΔH_{f298}^0 и S_{298}^0 для $\text{NH}_4\text{Cl(кр)}$, $\text{NH}_3(\text{г})$ и HCl(г) :

Вещество	ΔH_{f298}^0 , кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
$\text{NH}_4\text{Cl(кр)}$	- 314,2	96
$\text{NH}_3(\text{г})$	-46,2	192,6
HCl(г)	-92,2	186,8

Записываем уравнение реакции:



Находим ΔH_{f298}^0 и ΔS_{f298}^0 :

$$\Delta H_{f298}^0 = -46,2 - 92,2 + 314,2 = 175,8 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{f298}^0 = 192,6 + 186,8 - 96 = 283,4 \text{ Дж·К}^{-1}.$$

Находим ΔG_T^0 . Стандартная температура — это 298 К. Тогда

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{f298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{f298}^0 = 175\,800 - 298 \cdot 283,4 = 91\,347 \text{ Дж.}$$

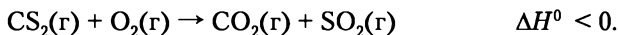
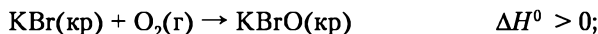
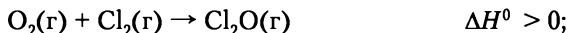
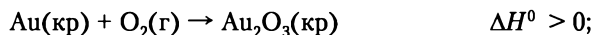
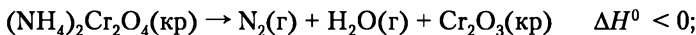
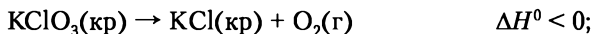
Обратите внимание на то, что $\Delta G_{298}^0 = 91,3$ кДж — это большая положительная величина, и разложение хлорида аммония при стандартной температуре термодинамически запрещено. Но отсюда автоматически следует, что для обратной реакции взаимодействия $\text{NH}_3(\text{г})$ и HCl(г) $\Delta G_{298}^0 = -91,3$ кДж, и она должна идти самопроизвольно.

Ответ. $\Delta G_{298}^0 = 91,3$ кДж.

Задачи для самостоятельного решения

1. Восстановление MnO_2 водородом должно протекать ступенчато — сначала до MnO , а затем до металла. Рассчитайте ΔG^0 реакций восстановления MnO_2 водородом при 298 и 1000 К по табличным данным. Исходя из полученных результатов, определите, будет ли MnO_2 восстанавливаться до металла или только до MnO .

2. Не пользуясь табличными данными, определите, какой знак имеют ΔG^0 следующих реакций и будет ли он меняться в зависимости от температуры:



Глава 11

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучив материал, изложенный в главе 11, обучающийся должен:

знать

- определения понятий: скорость и механизм химической реакции, энергия активации, цепная реакция, реакция в растворе, гетерогенная реакция, гомогенный и гетерогенный катализ, фотохимия;

- правило Вант-Гоффа;
- уравнение Аррениуса;
- способы определения механизмов реакций;

уметь

- составлять кинетическое уравнение реакции;
- вычислять порядки реакции по конкретным веществам из концентрационных зависимостей скорости;

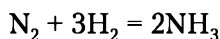
владеть

- представлениями о влиянии температуры на скорость реакций;
 - представлениями о фотохимических реакциях.
-

11.1. Понятие о скорости и механизме химической реакции

Химическая кинетика изучает закономерности протекания реакций во времени. Ее экспериментальную основу составляют измерения скоростей реакций в зависимости от различных факторов — концентрации или парциального давления реагирующих веществ, температуры, общего давления, природы растворителей, наличия катализаторов и т.д. Экспериментальные методы химической кинетики весьма разнообразны, так как диапазон скоростей реакций чрезвычайно широк: он простирается от практически мгновенных, взрывных (реакция может пройти за 10^{-9} с), до бесконечно медленных.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ (обычно выражаемой в молях на литр) в единицу времени: $\Delta C/\Delta \tau$, где C — концентрация и τ — время. Например, при синтезе аммиака по реакции

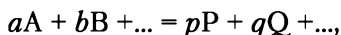


скорость его накопления $\Delta C_{\text{NH}_3}/\Delta \tau$ вдвое больше скорости расходования азота $-\Delta C_{\text{N}_2}/\Delta \tau$ и составляет две трети от скорости расходования водорода $-\Delta C_{\text{H}_2}/\Delta \tau$ (знак «-» соответствует расходу вещества, изменение концентрации отрицательное, знак «+» отвечает накоплению):

$$\Delta C_{\text{NH}_3}/2\Delta \tau = -\Delta C_{\text{N}_2}/\Delta \tau = -\Delta C_{\text{H}_2}/3\Delta \tau.$$



Если реакцию в общем виде записать как



то ее средняя скорость за интервал времени $\Delta\tau$ может быть измерена либо уменьшением концентрации любого исходного вещества, например $-\Delta C_A/\Delta\tau$ или $-\Delta C_B/\Delta\tau$, либо ростом концентрации любого продукта реакции, например $\Delta C_P/\Delta\tau$ или $\Delta C_Q/\Delta\tau$, за единицу времени.

Поскольку изменения концентраций всех реагентов и продуктов связаны между собой стехиометрическими коэффициентами a, b, p, q , то, если концентрации выражены в моль/л, выполняется равенство

$$-\Delta C_A/a\Delta\tau = -\Delta C_B/b\Delta\tau = \dots = \Delta C_P/p\Delta\tau = \Delta C_Q/q\Delta\tau. \quad (11.1)$$

Для определения скорости реакции достаточно экспериментально измерить изменение концентрации только одного продукта или реагента, обычно того, для которого это удобнее сделать.

В процессе реакции даже при постоянных внешних условиях скорость реакции меняется из-за расходования реагентов (рис. 11.1), и для выявления кинетических закономерностей используют не среднюю, а мгновенную скорость реакции, которая представляет собой производную от концентрации по времени, например $d[N_2]/d\tau$ — это скорость образования азота в момент времени τ . Отметим, что в кинетике принято через $[X]$ обозначать концентрацию вещества X в данный момент.

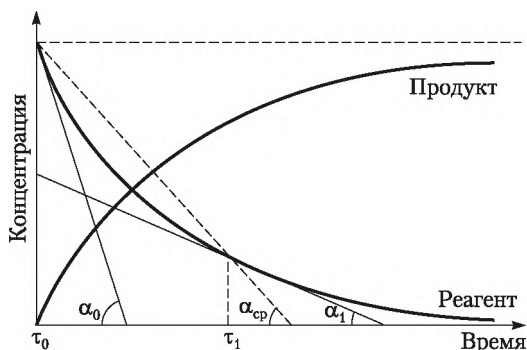


Рис. 11.1. Изменение концентрации реагента и продукта реакции во времени: мгновенная скорость реакции пропорциональна тангенсу угла наклона в соответствующий момент времени: $\operatorname{tg} \alpha_0$ — в начальный момент τ_0 ; $\operatorname{tg} \alpha_1$ — в момент τ_1 ; $\operatorname{tg} \alpha_{ср}$ — соответствует средней скорости за отрезок времени от τ_0 до τ_1

Механизм реакции. Интерпретация экспериментальных данных о скоростях реакций в зависимости от различных факторов ведется на основании определенных представлений о механизме реакции, т.е. последовательности отдельных простейших (элементарных) стадий, из которых складывается процесс.

Элементарных стадий (актов, реакций) может быть много, каждая из них осуществляется при столкновении частиц реагентов и приводит к образованию каких-то продуктов. Это могут быть либо конечные продукты реакции, либо промежуточные вещества — *интермедиаты*. Число частиц, принимающих участие в элементарной стадии, называется ее *молекулярно-*

стью. Молекулярность элементарных актов обычно равна единице (мономолекулярные реакции) или двум (бимолекулярные реакции). Тримолекулярные реакции очень редки, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц чрезвычайно мала.

Для того чтобы управлять скоростями химических процессов, ускоряя одни — нужные и замедляя другие — ненужные, вредные, необходимо знать, как влияют различные факторы на скорости реакций. На основании экспериментальных зависимостей скоростей реакций от природы реагентов, их концентраций и других условий определяют предполагаемый механизм реакции и снова уточняют и проверяют его по косвенным экспериментальным данным. В итоге из нескольких предполагаемых механизмов, возможных с точки зрения энергетики, стереохимии и электронного строения всех частиц, участвующих в реакции, выбирают тот, который наилучшим образом согласуется со всеми без исключения экспериментальными данными, подобно тому, как в криминалистике отбирают версию, отвечающую всем обнаруженным при расследовании фактам.

Порядок реакции. При таком подходе, как правило, наиболее информативной оказывается зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. В некоторых случаях она очень проста: например, скорость реакции



пропорциональна концентрации оксида азота(V):

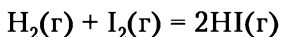
$$d[\text{NO}_2]/d\tau = k[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Экспериментальная зависимость скорости реакции от концентраций реагентов носит название *кинетического уравнения реакции*, показатели степеней при концентрациях реагентов называются *порядками реакции по этим реагентам*, а их сумма — *общим или суммарным порядком реакции*. Так, приведенная выше реакция имеет первый порядок по оксиду азота(V) и общий первый порядок. Коэффициент пропорциональности k — постоянная (при постоянной температуре) величина, называемая *константой скорости реакции*. Она имеет смысл скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ (в данном случае — N_2O_5). Поскольку скорость реакции имеет размерность [концентрация · время⁻¹], то размерность константы скорости зависит от порядка реакции. В частности, для реакции первого порядка константа скорости измеряется в с⁻¹, и для приведенной реакции разложения оксида азота(V)

$$k = 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \text{ при } 30^\circ\text{C}.$$

Порядки реакций не следует отождествлять со стехиометрическими коэффициентами. Эти понятия имеют совершенно разный физический смысл. Порядок реакции — это экспериментальная величина, существенно зависящая от механизма процесса, а стехиометрический коэффициент передает соотношение числа молей реагирующих веществ в итоговом уравнении реакции и не зависит от ее механизма. В приведенном примере порядок реакции не совпадает с коэффициентом при исходном веществе, и это является общим случаем, хотя не исключены и случаи совпадения. Например, процессу синтеза иодоводорода из простых веществ





отвечает кинетическое уравнение

$$d[\text{HI}]/d\tau = k[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

Реакция имеет первый порядок по водороду и иоду и общий второй порядок.

Конечно, порядок реакции также не следует путать с молекулярностью, которая, как мы видели, относится к элементарному акту реакции.

11.2. Влияние температуры на скорость реакций. Энергия активации

Около 1880 г. было сформулировано следующее эмпирическое **правило Вант-Гоффа**.

Скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза при повышении температуры на 10 градусов, если реакция проводится при температуре, близкой к комнатной.

Например, время полуразложения (т.е. время, необходимое для того, чтобы концентрация реагента уменьшилась вдвое) газообразного оксида азота(V) при 35°C составляет около 85 мин, при 45°C — около 22 мин и при 55°C — около 8 мин.

Попытаемся объяснить наблюдаемую резкую зависимость скоростей реакций от температуры на примере гомогенной реакции в газовой фазе. Чтобы молекулы прореагировали друг с другом, они обязательно должны столкнуться. При этом одни химические связи рвутся, а другие образуются, в результате чего появляется новая молекула — молекула продукта реакции. Следовательно, скорость реакции зависит от числа столкновений молекул реагентов. Скорость хаотического теплового движения молекул и, соответственно, число столкновений растут с температурой. Согласно молекулярно-кинетической теории газов средняя скорость молекул пропорциональна квадратному корню из абсолютной температуры, т.е. при повышении температуры на 10 градусов, скажем, от 300 до 310 К, средняя скорость молекул возрастет лишь в $(310/300)^{1/2} = 1,02$ раза, т.е. гораздо меньше, чем требует правило Вант-Гоффа.

Таким образом, только увеличением числа столкновений нельзя объяснить зависимость скоростей реакций от температуры. Очевидно, здесь действует еще какой-то важный фактор. Чтобы вскрыть его, обратимся к более подробному анализу поведения большого числа частиц при различных температурах. По законам статистики отдельные частицы могут иметь скорость и, соответственно, кинетическую энергию, в большей или меньшей степени отклоняющуюся от среднего значения для данной температуры. Эта ситуация изображена на рис. 11.2, который показывает, как распределены частицы по кинетической энергии при определенной температуре.

Рассмотрим, например, кривую 1, отвечающую температуре T_1 . Общее число частиц в системе N_0 пропорционально площади под кривой. Наиболее вероятной для данной температуры кинетической энергией E_1 обладает число частиц, равное N_1 . Более высокую энергию будут иметь частицы, число которых пропорционально площади под кривой справа от вертикали E_1 , а площадь слева от нее отвечает частицам с энергией меньше E_1 .



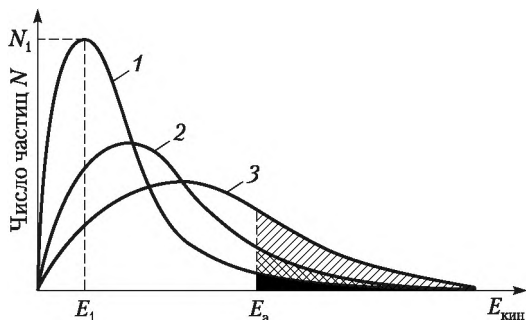


Рис. 11.2. Распределение частиц газа по кинетической энергии при различных температурах:

1 — T_1 ; 2 — T_2 ; 3 — T_3 ; $T_1 < T_2 < T_3$; E_1 — наиболее вероятная энергия при температуре T_1

Чем больше кинетическая энергия отличается от средней, тем меньше частиц обладает ею. Выберем, например, некоторую энергию E_a , большую, чем E_1 . При температуре T_1 число частиц, энергия которых превышает E_a , составляет лишь малую часть от общего числа частиц — это зачерненная площадь под кривой 1 справа от вертикали E_a . Однако при более высокой температуре T_2 уже больше частиц обладает энергией, превышающей E_a (кривая 2), а при дальнейшем повышении температуры до T_3 (кривая 3) энергия E_a оказывается близкой к средней, и такой запас кинетической энергии будет уже почти у половины всех молекул. Доля частиц с кинетической энергией больше или равной E_a описывается уравнением

$$N/N_0 = e^{-E_a/RT}. \quad (11.2)$$

Как показал в 1889 г. С. Аррениус, константа скорости реакции связана с абсолютной температурой уравнением

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (11.3)$$

(A и E_a — постоянные для данной реакции величины). Присутствие экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса показывает, что скорость реакции определяется не общим числом столкновений молекул в единицу времени, а числом *эффективных столкновений*, в которой принимают участие лишь молекулы с кинетической энергией не меньше некоторого предела E_a , называемого *энергией активации реакции*. Действительно, для успешного протекания элементарного акта реакции необходимо, чтобы при столкновении произошел разрыв старых связей и были бы созданы условия для образования новых; конечно, на это требуется затратить энергию, нужно, чтобы сталкивающиеся частицы обладали достаточным ее запасом.

Пользуясь уравнением Аррениуса, нетрудно рассчитать энергию активации реакции, если из эксперимента известны ее константы скорости для двух разных температур T_1 и T_2 :

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1} \quad \text{и} \quad k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}.$$

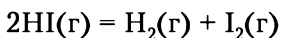
Если прологарифмировать эти уравнения и вычесть потом первое из второго, мы получим

$$\ln(k_2/k_1) = E_a/R(1/T_1 - 1/T_2),$$

или

$$E_a = R \ln(k_2/k_1) / (1/T_1 - 1/T_2). \quad (11.4)$$

В частности, для реакции разложения иодоводорода на простые вещества



экспериментально определены следующие константы скорости: $k_1 = 2,15 \cdot 10^{-8}$ л/моль · с при $T_1 = 650$ К и $k_2 = 2,39 \cdot 10^{-7}$ л/моль · с при $T_2 = 700$ К. Отсюда по уравнению (11.4)

$$\begin{aligned} E_a &= 8,31 \cdot \ln(2,39 \cdot 10^{-7} / 2,15 \cdot 10^{-8}) / (1000/700 - 1000/650) = \\ &= 20,01/0,110 = 182 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Вернемся снова к правилу Вант-Гоффа и допустим, например, что скорость некоторой реакции увеличилась вдвое при нагревании системы на 10 градусов — от 300 до 310 К (что отвечает нижнему пределу по правилу Вант-Гоффа). Тогда

$$E_a = 8,31 \cdot \ln 2 / (1000/300 - 1000/310) = 53,6 \text{ кДж}.$$

Опыт показал, что если E_a меньше 50 кДж, то реакция при стандартных условиях, как правило, идет с неизмеримо большой скоростью, если же E_a больше 100 кДж, то скорость реакции неизмеримо мала. Нетрудно сосчитать, что интервал $50 < E_a < 100$ кДж как раз соответствует температурному коэффициенту константы скорости от 2 до 4, т.е. правилу Вант-Гоффа.

Однако даже достаточный запас кинетической энергии сталкивающихся частиц не может обеспечить успешную реализацию элементарного акта реакции, который может произойти лишь при определенной их взаимной ориентации. Эту мысль можно проиллюстрировать на примере уже знакомой нам (см. гл. 3) реакции фторида бора с аммиаком $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 = \text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, которая может успешно пройти в одну стадию лишь в том случае, когда молекула фторида бора ориентирована атомом бора на атом азота при атаке молекулы аммиака (см. рис. 3.12).

Скорость реакции пропорциональна вероятности «удачного» столкновения — отсюда и появился в уравнении Аррениуса предэкспоненциальный множитель A , или так называемый частотный фактор, имеющий размерность константы скорости и равный числу столкновений в единицу времени, умноженному на вероятность благоприятного столкновения, т.е. числу «удачных» столкновений в единицу времени.

11.3. Роль симметрии орбиталей при столкновении реагентов

Сравнительно недавно было установлено, что столкновение молекул реагентов будет удачным, т.е. приведет к их взаимодействию, лишь при условии положительного перекрывания их орбиталей (если вы забыли, что это такое, загляните в параграф 3.4). Конкретно речь идет о близких по энергии друг к другу орбиталях — нижней вакантной орбитали одной молекулы и верхней занятой — другой.

Роль симметрии орбиталей при столкновении молекулы этилена с молекулой водорода показана на рис. 11.3.

При этом не возникает положительного перекрывания ни между нижней вакантной π^* -орбиталью этилена при встрече с верхней занятой σ -свя-

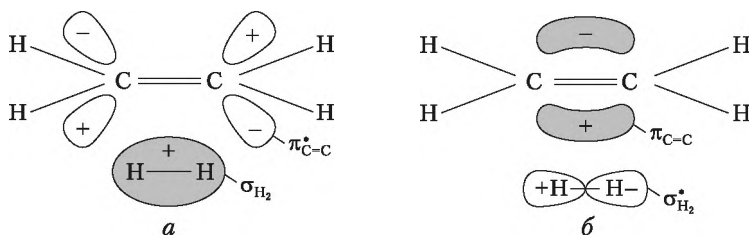


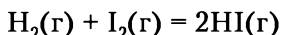
Рис. 11.3. Роль симметрии орбиталей при столкновении молекулы этилена с молекулой водорода — не возникает положительного перекрывания:

а — между нижней вакантной π^* -орбиталью этилена и верхней занятой σ -связывающей МО водорода; *б* — между верхней занятой π -связывающей молекулярной орбиталью этилена и нижней вакантной σ^* -МО водорода

зывающей МО водорода (рис. 11.3, *а*), ни между верхней занятой π -связывающей молекулярной орбиталью этилена и нижней вакантной σ^* -МО водорода (рис. 11.3, *б*). Соответственно, термодинамически выгодная реакция гидрогенизации этилена идет с заметной скоростью лишь в присутствии катализатора через образование промежуточного продукта с его участием.

11.4. Определение механизмов реакций

Рассмотрим теперь на конкретном примере, что могут сказать о возможном механизме реакции различные кинетические данные. Возьмем для этой цели реакцию образования иодоводорода



для которой мы уже приводили кинетическое уравнение

$$d[\text{HI}]/d\tau = k[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

Экспериментальное значение энергии активации реакции при 700 К составляет около 180 кДж. Этой энергии явно недостаточно для того, чтобы реакция шла через диссоциацию обеих реагирующих молекул, так как энергия связи Н—Н составляет 436 кДж/моль, а I—I — 151 кДж/моль (рис. 11.4).

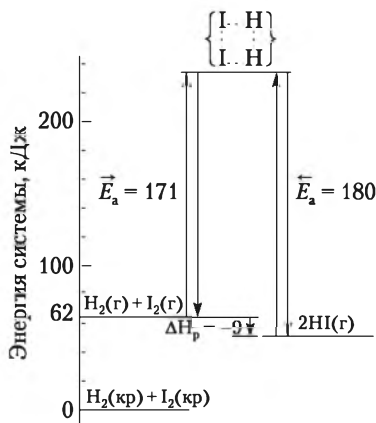
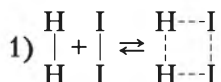


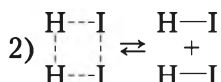
Рис. 11.4. Уровни энергии системы $\text{H}_2 + \text{I}_2$:

\vec{E}_a и \overleftarrow{E}_a — энергии активации прямой и обратной реакций $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$

Разумно предположить, что энергия активации сопряжена с образованием на первой стадии реакции некоторого *интермедиата* — *активированного комплекса* из обеих реагирующих молекул, в котором старые связи находятся в стадии разрушения, а новые — в стадии образования:



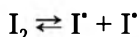
При таком предположении механизм реакции включает также вторую последовательную стадию — быстрый распад малоустойчивого интермедиата на две молекулы йодоводорода:



Однако, как показывает рис. 11.5, *а* и *б*, образование и последующий быстрый распад предполагаемого интермедиата маловероятны с точки зрения орбитальной симметрии.

Другой возможный механизм, отвечающий всем экспериментальным данным и правилу орбитальной симметрии (рис. 11.5, *в*), включает на первой стадии образование активных частиц — атомов йода, имеющих по одному неспаренному электрону, и дальнейшее их взаимодействие с молекулами водорода.

1. Быстрая мономолекулярная стадия



2. Медленная тримолекулярная стадия

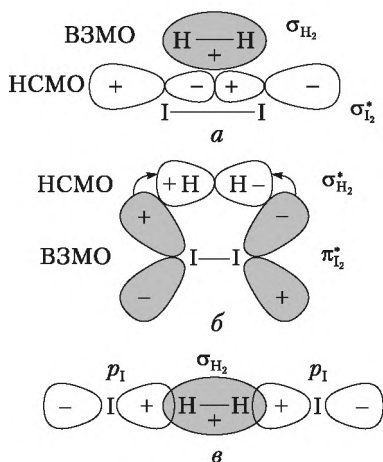
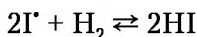


Рис. 11.5. Роль орбитальной симметрии в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2$:

а — нет положительного перекрывания между верхней занятой σ-связывающей МО H₂ и нижней свободной σ*-разрыхляющей МО I₂; *б* — положительное перекрывание между нижней свободной σ*-разрыхляющей МО H₂ и верхней занятой π*-разрыхляющей МО I₂, но перенос электронной плотности с йода на водород ведет к упрочнению связи в молекуле I₂, что будет затруднять быстрое протекание второй стадии реакции; *в* — положительное перекрывание между верхней занятой σ-связывающей МО H₂ и π-АО двух атомов йода

В общем случае сложного процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, скорость будет определяться самой медленной стадией (если она много медленнее остальных), которая носит название *скорость-определяющей*.

При таком механизме скорость-определяющей будет вторая стадия, следовательно, скорость реакции в целом будет иметь вид

$$d[\text{HI}]/d\tau = k[\text{I}]^2[\text{H}_2].$$

Экспериментальное кинетическое уравнение реакции не содержит концентрации атомарного иода $[\text{I}^*]$, которую надо исключить и из нашего теоретического уравнения, чтобы выразить скорость реакции через концентрации исходных реагентов. Символ \rightleftharpoons в первой строке означает, что скорости прямого и обратного процессов на первой быстрой стадии равны:

$$k_1[\text{I}_2] = k_{-1}[\text{I}^*]^2.$$

Отсюда

$$[\text{I}^*]^2 = k_1/k_{-1}[\text{I}_2]$$

и

$$d[\text{HI}]/d\tau = k_2(k_1/k_{-1})[\text{I}_2][\text{H}_2] = k[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

Таким образом, этот механизм полностью отвечает экспериментальному кинетическому уравнению. Энергия активации при этом достаточна для реализации первой стадии реакции — диссоциации молекулы иода на атомы.

Этот механизм долгое время представлялся неприемлемым из-за того, что вторая стадия здесь тримолекулярная, а мы уже отмечали, что вероятность одновременного столкновения трех частиц чрезвычайно мала. В то же время этот процесс орбитально разрешен, а недавно проведенные независимые измерения константы скорости для реакции водорода с атомарным иодом, генерируемым фотохимически, показали, что константы k , рассчитанные с их помощью и с помощью хорошо известного отношения k_1/k_{-1} , совпадают с величинами, полученными из прямых измерений скорости реакции водорода с иодом. Не исключено, однако, что вторая стадия этого механизма не является элементарной, а сама состоит из двух бимолекулярных стадий, что в конечном счете приводит к тому же кинетическому уравнению.

Наш пример показывает, что определение механизмов даже простых (на первый взгляд) реакций — это довольно сложная процедура, не всегда приводящая к однозначным результатам. Отметим, что в настоящее время большинство исследователей отдает предпочтение второму из рассмотренных механизмов.

Таким образом, мы ознакомились с возможными механизмами реакции синтеза иодоводорода и пришли к выводу, что один из них более полно удовлетворяет всем приведенным экспериментальным данным, а именно:

- 1) сумма отдельных стадий дает стехиометрическое уравнение реакции;
- 2) теоретическая зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, выведенная на основе предполагаемого механизма, совпадает с экспериментальным кинетическим уравнением;



3) электронное и пространственное строение реагирующих частиц позволяют образоваться промежуточным продуктам;

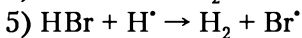
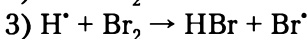
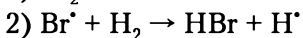
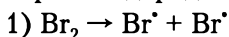
4) энергетика отдельных стадий соответствует наблюдаемой энергии активации.

Во всех подобных случаях мы имеем основания утверждать, что предлагаемый механизм весьма вероятен. И все же это не исключает появления в будущем новых наблюдений, которые могут потребовать ревизии и этого механизма.

11.5. Цепные реакции

В качестве активных частиц часто выступают отдельные атомы (например, Cl^\bullet или K^\bullet) или молекулярные частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов — *свободные радикалы* (например, CH_3^\bullet , OH^\bullet или ClO^\bullet). Образование радикалов обычно сопряжено с медленной диссоциативной стадией, требующей достаточно большой энергии активации.

Часто в механизме реакции присутствует одна или несколько стадий регенерации активной частицы (обычно радикала), тогда мы имеем дело с *цепным механизмом*. Примером такой реакции может служить образование бромоводорода из простых веществ:



Здесь мономолекулярная стадия (1) зарождения цепи достаточно быстро идет под действием света. За ней следует бимолекулярная скорость-определяющая стадия (2) — медленная, так как она сопряжена с разрывом прочной связи $\text{H}-\text{H}$. Это — продолжение цепи, при котором образуется продукт реакции HBr и появляется новая активная частица — радикал H^\bullet . После этого возможны дальнейшее продолжение цепи (3) или ее обрыв (4), связанный с рекомбинацией свободных радикалов, а также торможение (ингибирование) образования конечного продукта HBr за счет его взаимодействия со свободным радикалом (5). Отметим, что хотя бром и иод — ближайшие аналоги в периодической системе, механизмы их реакций с водородом различны. Дело в том, что стадия (2) цепного механизма требует затраты энергии на разрыв связи $\text{H}-\text{H}$ (436 кДж/моль). В случае брома эта затрата в заметной мере окупается за счет образования HBr (энергия связи 364 кДж/моль), в случае же иода энергии образования HI (297 кДж/моль) недостаточно для продолжения цепи.

До сих пор мы имели дело с неразветвленным цепным процессом, в котором на стадиях продолжения цепи вместе с молекулой продукта появляются свободные радикалы — по одному на каждой стадии. Таким образом, на этих стадиях расходуется столько же радикалов, сколько появляется, и воспроизведение цепи идет в одну линию, не разветвляясь (рис. 11.6, а).

Некоторые цепные реакции включают стадии, идущие с увеличением числа свободных радикалов. Классическим примером такой реакции может

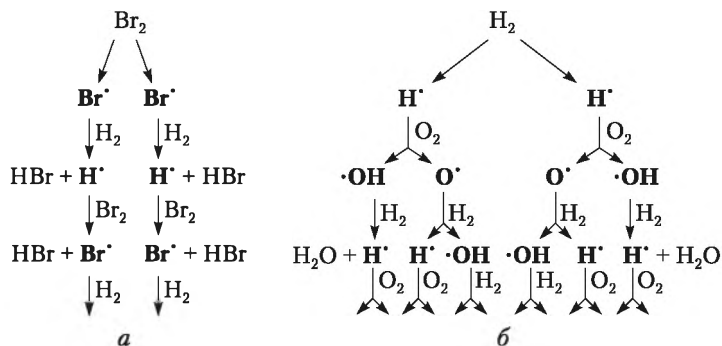
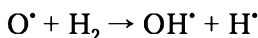
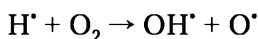


Рис. 11.6. Цепные реакции:

a — неразветвленные; *б* — разветвленные

служить взаимодействию водорода с кислородом (рис. 11.6, б), включающее две подобные стадии:



В результате каждой из этих стадий вместо одного свободного радикала появляются два других, причем каждый из них может приводить к новым цепям — происходит разветвление цепей, скорость разветвленной цепной реакции бурно нарастает с увеличением числа свободных радикалов, реакция распространяется на весь объем системы — происходит взрыв.

11.6. Реакции в растворах

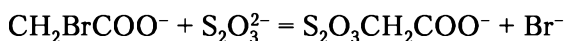
Главное отличие реакций в растворах от реакций в газовой фазе заключается в наличии растворителя, молекулы которого присутствуют, как правило, в большом избытке по сравнению с молекулами реагирующих веществ. Молекулы растворителя непрерывно сталкиваются с молекулами реагентов, затрудняя их столкновения друг с другом.

Молекулы растворителя также непрерывно сталкиваются и с молекулами продуктов реакции, не давая им разойтись, подобно тому, как толпа мешает свободно разойтись двум встретившимся людям. Окруженные растворителем реагирующие молекулы вместе с продуктами реакции как бы оказываются в клетке, поэтому указанное явление получило название *клеточного эффекта*.

Наиболее ярко специфика реакций в растворах проявляется в тех случаях, когда в реакциях участвуют ионы. Здесь возможны три варианта: первый — взаимодействуют противоположно заряженные ионы, второй — одноименно заряженные ионы и третий — ионы и молекулы.

В первом случае реакция происходит практически при каждом столкновении ионов и скорость ее очень велика. Таково, например, взаимодействие между водородными и гидроксидными ионами — реакция нейтрализации кислоты щелочью. Скорость реакции при этом лимитируется не числом эффективных столкновений, а скоростью поступления новых порций реагентов, т.е. скоростью диффузии. Это так называемые диффузионно контролируемые реакции.

Взаимодействие между ионами с одинаковыми знаками заряда, которые отталкиваются друг от друга, идет значительно медленнее. Например, константа скорости реакции второго порядка

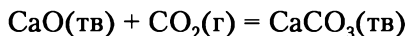


в водном растворе при 20°C примерно равна $5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это означает, что при единичных исходных концентрациях за первую секунду успеет прореагировать лишь около 0,5% исходных веществ.

Наконец, реакции между ионами и нейтральными молекулами тоже идут медленнее, чем между ионами с разными знаками зарядов. Их скорости существенно зависят от природы реагирующих веществ и растворителя.

11.7. Гетерогенные реакции

В гетерогенных реакциях участвуют несколько фаз, среди которых могут быть фазы постоянного состава (см. параграф 4.4), концентрация вещества в которых постоянна по определению. В этом случае концентрация не меняется в процессе реакции и поэтому не входит в кинетическое уравнение, например скорость реакции



зависит лишь от концентрации (парциального давления) углекислого газа.

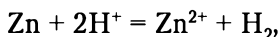
Взаимодействие в этом случае происходит на поверхности раздела фаз, и скорость реакции зависит от степени измельчения CaO. Это объясняется тем, что реакция в целом складывается из двух стадий — переноса реагентов через поверхность раздела и собственно химического превращения.

Если скорость переноса много больше, чем скорость химического превращения, то именно последнее является скоростью-определяющей стадией процесса. Это так называемый кинетический режим реакции, и кинетика ее в целом не отличается от кинетики гомогенного процесса. Такие реакции могут быть очень медленными, если они сопряжены с разрывом или образованием прочных ковалентных связей, разрушением или образованием кристаллических решеток твердых веществ. Поэтому, скажем, молекулярный кислород является очень медленным окислителем, а водород — медленным восстановителем.

Например, газообразный водород даже при длительном пропускании через кислый раствор перманганата калия не обесцвечивает его, хотя реакция



термодинамически очень выгодна. Если же водород образуется в том же стакане по реакции



то перманганат на глазах обесцвечивается, так как часть образующихся атомов успевает вступить в окислительно-восстановительную реакцию до того, как образуются молекулы H_2 . Повышенная реакционная способность водорода, кислорода и других газов в момент выделения часто используется при различных синтезах.



Если же перенос компонентов сильно отстает от химического превращения, то скорость-определяющей стадией становится диффузия реагентов к поверхности раздела (или продуктов от нее), и наблюдаемая скорость реакции определяется законами диффузионной кинетики.

В обычных случаях диффузия — достаточно медленный процесс. Например, наблюдая растворение в воде окрашенных веществ, лежащих на дне стакана, мы можем заметить, что окраска чрезвычайно медленно распространяется вверх. Перемешивание ускоряет такие процессы, в чем мы убеждаемся каждый день, перемешивая чай с сахаром. Однако при перемешивании всегда остается тонкий слой жидкости (или газа), непосредственно прилегающий к поверхности раздела фаз, который не перемешивается и отличается по составу от основной фазы. Этот слой называется диффузионным, поскольку перенос реагентов через него идет только за счет диффузии. Толщина диффузионного слоя уменьшается при увеличении скорости перемешивания. При достаточно интенсивном перемешивании перенос вещества через диффузионный слой может перестать ограничивать скорость общего процесса, который, таким образом, перейдет в кинетический режим. В таких случаях говорят, что перемешивание снимает диффузионные ограничения. Дальнейшее повышение скорости перемешивания не влияет на скорость всего процесса.

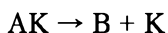
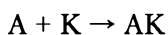
11.8. Катализ

Современная химическая промышленность немыслима без катализаторов — вспомните производство аммиака и серной кислоты, полиэтилена и синтетического каучука. Сама жизнь человека и животных, существование растительного мира — все это основано на каталитических процессах.

- **Катализом** называется ускорение химической реакции в присутствии вещества, именуемого **катализатором**, остающегося после реакции в неизменном состоянии и количестве.

Катализаторы могут, в частности, вызывать протекание с заметной скоростью таких процессов, которые без них практически не идут.

При огромном разнообразии катализаторов и механизмов их действия ускорение процессов с их помощью достигается всегда за счет того, что появляются новые механизмы, при которых медленные стадии заменяются более быстрыми, идущими с участием катализаторов. Кинетические уравнения каталитических реакций включают частицы катализатора, которых нет в стехиометрическом уравнении реакции. Простейшая схема превращения вещества А в вещество В с участием катализатора К включает образование активного промежуточного комплекса АК:



Та же последовательность стадий в виде цикла наглядно показывает, что катализатор возвращается в исходное состояние одновременно с образованием продукта:





Очевидно, что скорость такой реакции будет определяться первой стадией, что приведет к кинетическому уравнению с участием катализатора:

$$d[B]/d\tau = k[A][K].$$

Механизмы многих каталитических реакций очень сложны и до сих пор не всегда ясны. Однако, независимо от механизма действия, роль любого катализатора с точки зрения энергетики реакции сводится, как показано на рис. 11.7, к снижению энергии активации реакции без изменения энергии реагентов и продуктов. При этом катализатор не оказывает влияния на термодинамические характеристики реакции — изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при переходе от исходных веществ к конечным. Подобно опытному проводнику в горах катализатор прокладывает наиболее быстрый и легкий путь между исходным и конечным пунктами — путь, не требующий преодоления высоких перевалов.

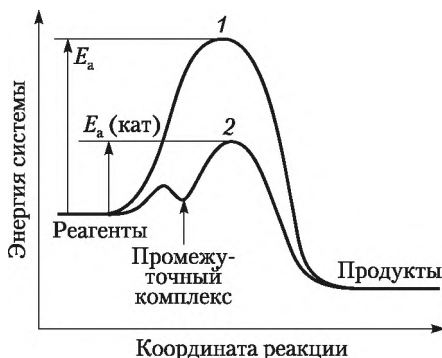


Рис. 11.7. Энергетическая схема реакции:

- 1 — без катализатора, ей соответствует большая энергия активации E_a ; 2 — в присутствии катализатора, ей соответствует пониженная энергия активации $E_a(\text{кат})$

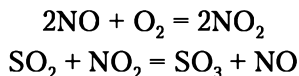
Анализ уравнения Аррениуса показывает, что для E_a от 50 до 100 кДж/моль уменьшение этой величины всего на 1–2 кДж/моль эквивалентно повышению температуры на 10°, т.е. увеличению скорости в 2–4 раза.

Катализатор может также увеличивать вероятность успешного столкновения молекул, т.е. может повышать частотный фактор A в уравнении Аррениуса.

11.9. Гомогенный катализ

По характеру каталитических процессов катализаторы делятся на гомогенные и гетерогенные. При *гомогенном катализе* катализатор образует единую фазу с реагирующими веществами, что, в принципе, способствует высокой эффективности действия катализаторов, так как реакция идет во всем объеме сосуда, но практическое выделение продуктов из реакционной смеси может быть затруднено.

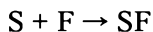
Примером гомогенной каталитической реакции может служить окисление диоксида серы SO_2 до триоксида SO_3 . Без катализатора диоксид серы, образующийся, в частности как примесь при сгорании угля, очень медленно окисляется кислородом и поэтому долго сохраняется в атмосфере. При производстве серной кислоты камерным способом процесс окисления диоксида серы до триоксида катализируется оксидом азота(II), который открывает для реакции новый путь, не включающий медленной стадии взаимодействия диоксида серы с молекулярным кислородом:



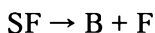
Наиболее распространенными катализаторами жидкофазных реакций являются кислоты и основания, комплексы переходных металлов и биологические катализаторы (ферменты).

Примером высокоселективного и наиболее эффективного катализа может служить *ферментативный катализ*. Ферменты катализируют почти все физиологически важные реакции, которые в присутствии ферментов быстро идут в мягких условиях при невысокой температуре. Многие ферменты выделены из природных соединений в индивидуальном состоянии, все они представляют собой сложные полимерные соединения — белки и комплексы белков с низкомолекулярными соединениями. Полимерные молекулы ферментов имеют размеры коллоидных частиц, поэтому их иногда относят к микрогетерогенным катализаторам, занимающим промежуточное положение между гомогенными и гетерогенными катализаторами.

Механизмы ферментативных реакций чрезвычайно сложны, причем трудности в их изучении усугубляются отсутствием точных сведений о структуре большинства ферментов. В огромной полимерной молекуле фермента имеется несколько различных активных центров, которые могут взаимодействовать с молекулами исходного вещества (или субстрата, как принято его называть в учении о катализе). Ранее считалось, что высокая специфичность действия фермента объясняется точным стереохимическим и электронным соответствием активных центров ферментов и молекул субстрата — так называемая концепция «ключа и замка». Позднее оказалось, что механизм действия ферментов более сложен и гибок. Субстрат S первоначально образует с ферментом F комплекс



который может вновь распасться или прореагировать далее с образованием продуктов реакции. В этом случае связывание субстрата вызывает определенную перестройку фермента — возникновение каталитически активной конфигурации, которая ранее была «скрыта» в структуре фермента. Перестройка возможна лишь в том случае, если субстрат обладает необходимой стереоспецифичностью, т.е. вариант «ключа и замка» возникает вновь, но уже на данной стадии реакции, причем роль «ключа» играет субстрат. Далее следует стадия образования продуктов B и регенерации фермента:

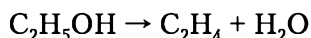


Если же «ключ» не подходит к «замку», то образование комплекса не ведет к последующей реакции.

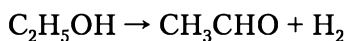


11.10. Гетерогенный катализ

Остановимся теперь кратко на гетерогенном катализе. В этом случае реакция происходит на поверхности раздела фаз, причем обычно катализатор представляет собой твердое тело, а субстрат — жидкость или газ. *Гетерогенный катализ* очень удобен тем, что катализатор не смешивается с реагентами и не возникает проблемы отделения его от продуктов реакции. Первые гетерогенно-каталитические реакции были осуществлены еще в конце XVIII в. — дегидратация этилового спирта на активной глине (Пристли):



и дегидрирование этилового спирта на меди, железе, никеле, серебре, церии (Ван-Марум):



В настоящее время гетерогенный катализ применяется в промышленности в огромных масштабах, в частности значительная часть добываемых платиновых металлов идет на производство катализаторов. Твердые катализаторы применяются при синтезе аммиака из азота и водорода, для крекинга и риформинга нефти, приводящих к повышению выхода высокооктанового бензина, в каталитических дожигателях, которые уменьшают токсичность выхлопных газов, и т.д. Трудно перечислить даже важнейшие процессы многотоннажного неорганического и органического синтеза, которые основаны на гетерогенном катализе.

Механизмы действия гетерогенных катализаторов включают следующие основные стадии:

- 1) движение реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия);
- 2) адсорбции реагентов поверхностью катализатора;
- 3) их взаимодействие на поверхности;
- 4) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора.

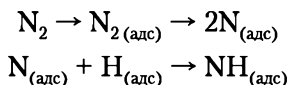
Энергия адсорбции способствует разрыхлению и поляризации определенных химических связей, активирует сами реагирующие молекулы, что особенно важно в случае кратносвязанных неполярных молекул типа N_2 или O_2 . Энергия адсорбции должна быть достаточной для этого, но не слишком высокой, чтобы продукт в дальнейшем не задерживался на поверхности катализатора.

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей лимитирующей может оказаться любая из этих стадий. С точки зрения понимания действия катализатора вторая стадия наиболее интересна. Адсорбция реагирующих молекул на поверхности катализатора обеспечивает их благоприятную взаимную ориентацию в течение времени, необходимого для взаимодействия.

В качестве примера обратимся к хорошо известному синтезу Габера, с помощью которого в мире ежегодно синтезируют десятки миллионов тонн аммиака. Катализатором обычно служит железо, специально активированное добавками таких оксидов, как Al_2O_3 , K_2O и CaO . Главным препятствием для прямого протекания реакции служит огромная энергия тройной связи $\text{N}=\text{N}$ в молекуле азота (942 кДж/моль), поэтому необходимыми ста-



диями каталитического процесса являются адсорбция азота поверхностью катализатора и его последующая диссоциация. Не анализируя полностью сложный механизм этого процесса, отметим только следующие его важнейшие стадии:



Здесь индекс (адс) означает, что частица адсорбирована поверхностью катализатора.

Отметим, что требования к гетерогенному катализатору не ограничиваются лишь подходящей энергией адсорбции, большую роль играют пространственное расположение адсорбированных молекул и электронное строение поверхностного слоя катализатора. Действительно, в некоторых случаях разные катализаторы приводят к выделению разных продуктов из одних и тех же исходных веществ. Выше уже упоминались различные варианты разложения этилового спирта на разных катализаторах.

11.11. Влияние света на скорость реакций. Фотохимия

Свет можно рассматривать как своеобразный реагент, способный вызвать протекание необычных энергоемких реакций, идущих с разрывом прочных химических связей и образованием радикалов. Такие термодинамически невыгодные реакции не могут протекать самопроизвольно, но идут за счет энергии поглощаемых реагентами световых квантов и способны вызывать (индуцировать) протекание в той же системе других реакций, неосуществимых в отсутствие первой — фотохимической стадии. Химическими процессами, идущими под действием света, занимается *фотохимия*.

Фотохимические процессы широко распространены в природе, фотосинтез сложных органических соединений в растениях лежит в основе существования жизни на Земле. Фотохимия активно проникает в технику — достаточно вспомнить фотографию, серебряные и бессеребряные фотоматериалы. Фотохимическое преобразование солнечной энергии представляется собой одну из актуальных проблем, стоящих перед человечеством.

Важнейшей количественной кинетической характеристикой фотохимической реакции является ее квантовый выход.

-
- **Квантовый выход** реакции — это число прореагировавших или образовавшихся молекул на один поглощенный квант света в единицу времени.
-

Первые теоретические обобщения в области фотохимии были сделаны достаточно давно.

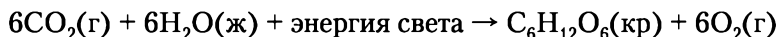
В 1818 г. Т. Гротгус сформулировал **первый закон фотохимии**.

Только поглощенный свет является фотохимически активным.

Отсюда, в частности, следует, что видимый свет способен вызывать фотохимические превращения только в окрашенных веществах, т.е. веществах, поглощающих свет в видимой части спектра. Так, важнейшие для жизни



ни на Земле процессы фотосинтеза начинаются с поглощения солнечного света зеленым красителем хлорофиллом, содержащимся в растениях (если вещество окрашено в зеленый цвет, то это значит, что оно поглощает дополнительный к нему красный свет). Далее развивается весьма сложный процесс, включающий как фотохимические, так и темновые стадии. За счет энергии солнечного света идут чрезвычайно невыгодные термодинамически реакции синтеза сложных органических веществ из диоксида углерода и воды, например синтез глюкозы:



Именно участие световой энергии определяет возможность протекания этой сильно эндотермической реакции ($\Delta H_{298}^0 = 2815 \text{ кДж}$), которая к тому же сопровождается большим понижением энтропии.

Второй закон фотохимии, сформулированный в 1912 г. А. Эйнштейном и И.-А. Штарком гласит следующее.

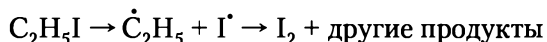
Одна молекула участвует в фотохимической реакции, поглощая один квант света.

Это означает, что в простых фотохимических реакциях, при которых поглотившая квант света возбужденная молекула реагента на следующей же стадии реагирует с образованием конечных продуктов, квантовый выход, определенный по расходованию этого реагента, должен быть не больше единицы.

Примерами фотохимических реакций с квантовым выходом (Φ), равным единице, могут служить реакции фотолиза (фоторазложения) паров ацетона

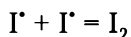
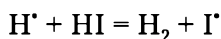
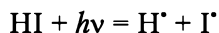


Более распространены случаи, при которых квантовый выход процесса меньше единицы. Снижение квантового выхода может быть обусловлено двумя причинами. Первая — часть возбужденных молекул тратит свою энергию не на фотохимическую реакцию, а на другие, фотофизические процессы: дезактивацию при столкновении с другими молекулами, излучение света, в том числе флуоресценцию и фосфоресценцию. Вторая причина — заметное протекание обратной химической реакции, например рекомбинации радикалов. Скорость обратной реакции в растворе часто увеличивается за счет клеточного эффекта. Например, разложение этилиодида

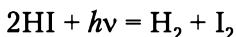


идет в газовой фазе с квантовым выходом, равным единице. В растворе квантовый выход снижается до нескольких сотых за счет рекомбинации.

Квантовый выход фотореакции больше единицы свидетельствует об ее сложном характере. Например, газообразный иодоводород под действием света с длиной волны 207–282 нм разлагается на простые вещества по следующему механизму:

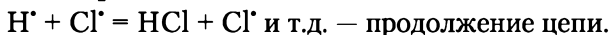
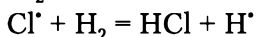
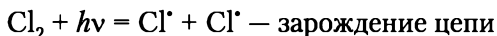


Суммарное уравнение



показывает, что на один поглощенный квант приходится две молекулы иодоводорода, т.е. квантовый выход фотоллиза равен двум.

Наконец, известен ряд фотопроцессов с очень высокими квантовыми выходами. Это возможно в случае цепной реакции, инициируемой светом. Например, смесь водорода с хлором, устойчивая в темноте, взрывается при освещении ее синим светом. При поглощении одного фотона молекулой хлора (напомним, что газообразный хлор окрашен в желтый цвет, т.е. поглощает дополнительный к нему синий свет) включается следующий цепной механизм:



Теоретически одного поглощенного кванта достаточно для превращения всей имеющейся смеси водорода и хлора в хлороводород, т.е. квантовый выход этой реакции стремится к бесконечности. В реальных условиях он может составлять величину порядка 10^6 из-за побочных процессов обрыва цепи за счет дезактивации радикалов на стенках сосуда или посторонних частицах и рекомбинации с образованием исходных молекул. Подобные цепные реакции в атмосфере Земли, инициируемые солнечным светом, имеют огромное экологическое значение (см. параграф 39.3).

Резюме

Кинетический подход рассматривает зависимость скорости термодинамически разрешенной реакции от условий ее проведения. Он объясняет, что может препятствовать самопроизвольному протеканию такой реакции, как можно изменить ее механизм и тем самым ускорить ее или замедлить. Кроме того, константы скорости выступают в качестве количественных характеристик реакционной способности веществ.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите факторы, от которых зависит скорость реакции. Все ли эти факторы влияют на константу скорости?
2. В чем состоит различие порядка и молекулярности реакции? Могут ли они быть равны?
3. Достаточно ли знать уравнение химической реакции, чтобы определить порядок реакции, ее механизм и молекулярность?
4. Если один квант света вызывает превращение только одной молекулы, то почему квантовый выход может быть много больше единицы?
5. Как различаются энергии активации прямой и обратной реакций? Должны ли они различаться по знаку?
6. Могут ли быть равны друг другу температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакций?
7. Какое общее представление лежит в основе объяснения действия катализатора в гомогенном и гетерогенном катализе?



Аналитические задания

1. Назовите причины увеличения скорости реакции в присутствии катализатора.
2. Укажите основное различие цепной и нецепной химических реакций.

Задачи для самостоятельного решения

1. Как изменится скорость реакции третьего порядка $2A(г) + B(г) = C(г)$, если:
а) концентрацию каждого из реагирующих веществ увеличить в два раза; б) общее давление увеличить в два раза; в) объем газовой смеси увеличить в два раза?
2. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. Как изменится скорость этой реакции при увеличении температуры ее проведения на 50° ?
3. Начальная скорость некоторой реакции возрастет в 16 раз, если температуру ее проведения повысить на 40° . Найдите температурный коэффициент этой реакции.
4. При повышении температуры на 50° скорость реакции возросла в 1000 раз. Вычислите ее температурный коэффициент.



Глава 12

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Изучив материал, изложенный в главе 12, обучающийся должен:

знать

- что такое обратимые и необратимые химические реакции, химическое равновесие (кинетический и термодинамический подходы), константа химического равновесия, смещение химического равновесия;

- принцип Ле Шателье;

уметь

- вычислять значение константы равновесия из термодинамических характеристик реакции;

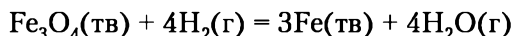
- вычислять равновесные концентрации;

владеть

- общими принципами смещения химического равновесия при изменении условий.

12.1. Обратимые и необратимые химические реакции

Если через трубку, заполненную оксидом железа, пропускать водород (рис. 12.1), то в результате реакции



получается железо и пары воды.

Реакция легко и быстро идет при температуре 500–600°C, но часть водорода, различная при разных температурах, остается не прореагировавшей. Если температура поддерживается постоянной, то через некоторое время отношение $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ на выходе из трубки тоже становится постоянным. Ни уменьшение скорости газового потока, ни увеличение слоя оксида не сказываются на отношении $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$.

Возможен и другой опыт: если трубку заполнить металлическим железом и пропускать над ним водяной пар, то железо окисляется водой по реакции

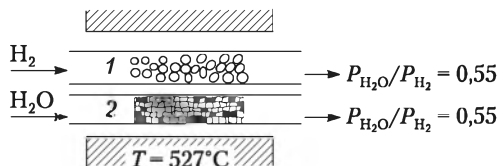
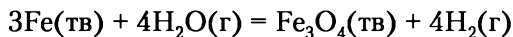


Рис. 12.1. Схема установления равновесия в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

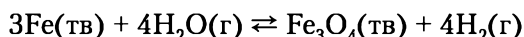
В этом случае часть воды останется не прореагировавшей. Если обе реакции вести при одной и той же температуре, то на выходе из трубки отношение $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ в парогазовой смеси, прошедшей через слой железа, оказывается таким же, как и в парогазовой смеси, прошедшей через слой оксида.

В трубке 1 равновесие устанавливается со стороны $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$, в трубке 2 — со стороны $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, обе рассматриваемые реакции при одних и тех же условиях (T и P) могут быть проведены как в прямом, так и в обратном направлении.

-
- Реакции, которые при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, называются **обратимыми**. Общий предел прямой и обратной реакций называется **состоянием равновесия**.
-

Чтобы подчеркнуть обратимость реакции, при ее написании вместо знака равенства пишут две стрелки, направленные в противоположные стороны:

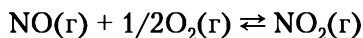


Следует подчеркнуть, что, пропуская водород через трубку с оксидом железа достаточно долго и, самое главное, удаляя при этом воду из зоны реакции, можно полностью, практически до конца, восстановить оксид или, напротив, полностью окислить железо, пропуская водяной пар и удаляя образующийся водород.

В закрытой системе обратимая реакция доходит только до состояния равновесия, которое при одних и тех же условиях достигается как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Состояние равновесия существенно зависит от температуры и во многих случаях так сильно сдвинуто в сторону продуктов реакции, что и в закрытой системе реакция идет практически до конца. Например, при 1000°C парциальные давления водорода и кислорода, находящихся в равновесии с водяным паром, столь малы, что могут быть определены только с помощью специальных методов. В этих условиях реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ идет до конца. Однако уже при 2000°C парциальные давления водорода и кислорода составляют около 1% общего давления, а при 5000°C вода практически нацело разлагается на водород и кислород.

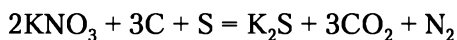
Отметим, что обе реакции — и прямая, и обратная — к состоянию равновесия идут самопроизвольно. Например, при 300°C равновесное состояние, достигаемое в результате реакции



таково, что парциальные давления всех трех веществ примерно одинаковы. Если приготовить при этой температуре смесь $\text{NO} + 1/2\text{O}_2$, то в ней самопроизвольно пойдет реакция образования NO_2 , но прореагирует только половина исходных веществ. Если же в эти условия поместить чистый NO_2 , то он будет самопроизвольно разлагаться, но разложится только наполовину.

Реакции взаимодействия кислорода с водородом, углеродом, серой, вообще говоря, обратимы, но проводят их обычно в таких условиях, в которых они идут практически до конца.

Однако существуют и необратимые реакции, которые при любых мыслимых условиях самопроизвольно могут идти только в одном направлении. Например, ни при каких условиях продукты взрыва черного пороха, т.е. реакции



не прореагируют самопроизвольно обратно. Именно самопроизвольно. В этом случае для превращения продуктов реакции обратно в исходные вещества надо затратить работу. Даже если взрыв произошел в замкнутом объеме, надо затратить работу на отделение газа от твердого K_2S , на разделение CO_2 и N_2 . Надо затратить работу на то, чтобы получить из K_2S и CO_2 простые вещества — серу и углерод, надо окислить азот и вновь получить KNO_3 , а потом еще затратить работу на приготовление исходной смеси. Следовательно, получить исходные вещества из продуктов необратимой реакции, безусловно можно, но отнюдь не в результате самопроизвольного процесса.

Вернемся к обратимым реакциям. Чем обусловлено существование предела протекания реакции? В каких случаях возможно самопроизвольное протекание прямой и обратной реакций? Существуют два подхода, позволяющих получить ответы на эти вопросы: кинетический и термодинамический.

12.2. Химическое равновесие. Кинетический подход

Обратимся к уже упоминавшейся реакции взаимодействия водорода с газообразным иодом (см. параграф 11.3). В данном случае порядок реакции по каждому веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом:



Известно, что при 700 К константа скорости $k_1 = 0,1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Допустим, в некоторый сосуд при 700 К введены водород и пары иода в таких количествах, что их концентрации $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 10^{-2} \text{ моль/л}$. Немедленно начинается реакция, скорость которой в первый момент

$$v_{\text{нач}} = 0,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

По мере того как концентрации иода и водорода уменьшаются, скорость реакции падает, а поскольку уравнение скорости имеет общий второй порядок, падение происходит по параболическому закону (кривая \vec{v} на рис. 12.2).

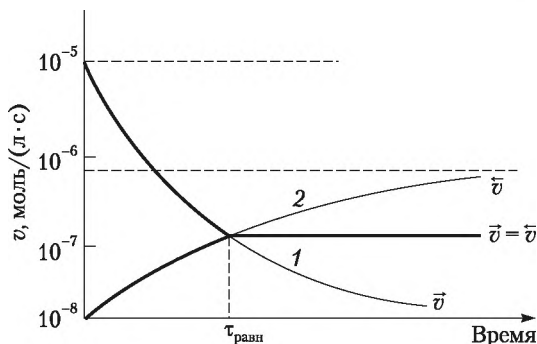
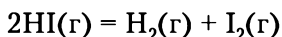


Рис. 12.2. Изменение скорости:

1 — прямой (\vec{v}); 2 — обратной реакций (\vec{v}) в процессе установления равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ в газовой фазе при 700 К

В конце концов скорость прямой реакции должна была бы уменьшиться до нуля, но по мере накопления HI становится возможной обратная реакция



скорость которой определяется уравнением $v = k_2[\text{HI}]^2$.

При 700 К $k_2 = 0,0018 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Допустим, что введенные в сосуд водород и йод полностью прореагировали с образованием HI. Тогда его концентрация будет равна $[\text{HI}] = 2[\text{H}_2] = 2[\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$, а скорость разложения $v_{\text{макс}} = [1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}]^2 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$. К этой величине как к пределу стремится скорость обратной реакции, возрастающая по параболическому закону по мере накопления в системе HI, — кривая \bar{v} на рис. 12.2.

Поскольку с течением времени скорость прямой реакции падает, а скорость обратной растет, то через некоторое время скорости обеих реакций окажутся равными. Начиная с этого момента ($\tau_{\text{равн}}$) обе скорости остаются постоянными, и наступает состояние равновесия: сколько HI образуется по прямой реакции, столько же распадается по обратной.

В состоянии равновесия концентрации всех его участников перестают меняться.

Характерным свойством равновесного состояния химической системы является то, что неизменность концентраций всех реагирующих частиц во времени есть следствие непрерывно идущих всех кинетически разрешенных химических процессов.

Химическое равновесие — это динамическое равновесие.

При равенстве скоростей прямой и обратной реакций справедливо равенство

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2.$$

Поскольку константы скоростей не зависят от концентраций, его удобно записать иначе:

$$k_1/k_2 = K = [\text{HI}]^2/([\text{H}_2][\text{I}_2]).$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, как и сами константы, зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Оно называется константой равновесия и обозначается K . Правая часть равенства представляет собой отношение концентраций участников равновесия, которое обычно называют *выражением константы равновесия*. Очевидно, что для данного равновесия при определенной температуре величина этого отношения равна K .

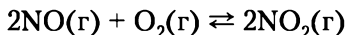
Численное значение константы равновесия определяет, каким должно быть соотношение концентраций всех реагирующих веществ при равновесии.

Для равновесной системы справедлив принцип микроскопической обратимости.

Истинное химическое равновесие может устанавливаться только в том случае, если равновесны все элементарные стадии механизма реакции.



Сколько бы сложны ни были механизмы прямой и обратной реакций, но в состоянии равновесия они должны обеспечить стехиометрический переход исходных веществ в продукты реакции и обратно. Приведем простой пример. Хорошо известен механизм обратимой реакции



который включает следующие обратимые элементарные стадии:

- 1) $2\text{NO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{г})$, при равновесии $k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$;
- 2) $\text{N}_2\text{O}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$, при равновесии $k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = k_{-2}[\text{N}_2\text{O}_4]$;
- 3) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$, при равновесии $k_3[\text{N}_2\text{O}_4] = k_{-3}[\text{NO}_2]^2$.

Напомним, что в кинетическом уравнении элементарной стадии фигурирует не порядок, а молекулярность, которая определяется числом сталкивающихся молекул и равна стехиометрическим коэффициентам стадии (см. параграф 11.1).

Выразим равновесные концентрации промежуточных веществ через равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции:

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = (k_1/k_{-1})[\text{NO}]^2$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = (k_2/k_{-2})[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = (k_1/k_{-1})(k_2/k_{-2})[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

$$[\text{NO}_2]^2 = (k_3/k_{-3})[\text{N}_2\text{O}_4] = (k_1/k_{-1})(k_2/k_{-2})(k_3/k_{-3})[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Группируя в последнем уравнении константы скоростей и равновесные концентрации, получаем уравнение для константы исходного равновесия:

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}.$$

В результате, исключив концентрации промежуточных веществ, мы нашли уравнение связи константы равновесия суммарной реакции с константами скоростей отдельных стадий и вид записи выражения константы через равновесные концентрации.

Концентрации исходных веществ и продуктов реакции входят в выражение константы равновесия в показателях степени, равных стехиометрическим коэффициентам суммарной реакции.

Таким образом, константа равновесия не зависит от механизма реакции, и смена механизма, например, при введении катализатора, не влияет на численное значение константы равновесия, но, конечно, меняет скорость достижения равновесного состояния.

Представление о равновесном состоянии системы может быть получено и другим путем.

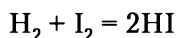
12.3. Химическое равновесие. Термодинамический подход

Экспериментально установлено, что система, в которой протекает обратимая химическая реакция, может прийти в состояние равновесия как со стороны чистых исходных веществ (прямая реакция), так и со стороны чистых продуктов (обратная реакция). Значит, обе реакции, как прямая, так и обратная, протекают самопроизвольно. Рассмотрим, насколько это согласуется с представлениями химической термодинамики. Ведь, казалось бы,



по ее законам возможность самопроизвольного протекания прямой реакции означает невозможность самопроизвольного протекания обратной.

Возьмем опять в качестве примера реакцию образования HI из газообразных водорода и иода:



В соответствии с уравнением (10.4) изменение энергии Гиббса для этой реакции запишется в виде

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{I}_2})} = -20\,400 + 8,31 \cdot 700 \cdot 2,3 \lg \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{I}_2})}.$$

Как очевидно, ΔG_T зависит от температуры и от отношения парциальных давлений под знаком логарифма. Положим, например, что при 700 К парциальные давления P_{H_2} и P_{I_2} равны, а общее давление $P_{\text{общ}}$ составляет 20 кПа. Тогда в зависимости от соотношения парциальных давлений ΔG_{700} реакции образования иодоводорода меняются так, как представлено в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Изменение ΔG реакций образования иодоводорода

P_{H_2} , кПа	P_{I_2} , кПа	P_{HI} , кПа	$\lg \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{I}_2})}$	ΔG_{700} , Дж
10	10	10^{-6}	-14	-208 000
5	5	10	0,6	-12 400
2,6	2,6	14,8	1,52	0
1	1	19	2,6	13 900
10^{-6}	10^{-6}	20	14,6	175 000

Даже в тот момент, когда прореагировала половина взятых веществ, ΔG остается еще существенно отрицательной величиной. Но если приготовить смесь, в которой парциальные давления H_2 и I_2 уменьшены по сравнению с исходными в 10 раз, а $P_{\text{HI}} = 19$ кПа и близко к пределу, то в этом случае ΔG уже заметно больше нуля, а значит, для обратной реакции (разложения HI) $\Delta G_{\text{разл}} < 0$.

При таком соотношении парциальных давлений при 700 К самопроизвольно будет протекать не образование HI, а его разложение. Таким образом, реакция взаимодействия водорода с иодом должна проходить не до конца, а только до определенного предела, точно так же, как и реакция разложения чистого HI идет до некоторого предела. Общий для прямой и обратной реакций предел зависит от температуры и определяется равенством $\Delta G_T = 0$.

Из любого произвольно заданного состояния система самопроизвольно стремится к такому соотношению парциальных давлений, при котором $\Delta G_T = 0$. Переход системы в состояние с $\Delta G_T = 0$ не означает прекращения реакции, а означает лишь то, что перестают изменяться концентрации всех реагирующих веществ. Наступает состояние химического равновесия. Самопроизвольно выйти из него система уже не может, ибо увеличение концентраций продуктов одной из реакций — либо прямой, либо обратной — приводит к тому, что ΔG_T этой реакции становится положительным и система



самопроизвольно возвращается обратно к состоянию равновесия. При равновесии $\Delta G_T = 0$ и

$$\Delta G_T^0 + RT \ln \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{I}_2})} = 0,$$

откуда

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{(P_{\text{HI}})_{\text{равн}}^2}{(P_{\text{H}_2})_{\text{равн}} \cdot (P_{\text{I}_2})_{\text{равн}}} = 0.$$

Соотношение парциальных давлений под знаком логарифма по форме записи точно совпадает с выражением константы равновесия, полученным из кинетического подхода. Причем и в этом случае парциальные давления входят в выражение константы в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Поэтому можно обозначить

$$\frac{(P_{\text{HI}})_{\text{равн}}^2}{(P_{\text{H}_2})_{\text{равн}} \cdot (P_{\text{I}_2})_{\text{равн}}} = K,$$

тогда

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \quad (12.1)$$

или, подставляя значение R и переходя к десятичным логарифмам,

$$\Delta G_T^0 = -19,144 \lg K.$$

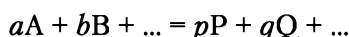
Таким образом, термодинамический подход, так же как и кинетический, приводит нас к заключению о существовании некоторого общего для прямой и обратной реакций концентрационного предела — состояния динамического химического равновесия. В состоянии равновесия парциальные давления или концентрации всех участников постоянны во времени.

И в том и в другом подходе появляется некоторая величина — константа равновесия K , которая определенным образом связывает концентрации всех участников равновесия. Константа равновесия — величина исключительно полезная при обсуждении химических процессов: выхода целевых продуктов, условий проведения реакций и т.д. Роль константы равновесия настолько велика, что свойства этой характеристики требуют специального обсуждения.

12.4. Константа химического равновесия

Для обратимой гомогенной реакции константа равновесия записывается как отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ также в соответствующих степенях.

Для реакции



выражение константы выглядит следующим образом:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (12.2)$$



С другой стороны, $K = k_{\text{прям}}/k_{\text{обратн}}$ и не зависит от концентраций участников равновесия. Из этого следует важнейший *вывод*.

Выражение константы равновесия записывается через концентрации участников равновесия, тогда как численное значение константы определяется природой реагирующих веществ (константами скоростей) и не зависит от концентраций.

Фактически, именно значение K определяет соотношение равновесных концентраций реагирующих веществ. При заданной температуре численное значение константы зависит от способа ее выражения.

Константа равновесия может быть выражена через молярные концентрации участников K_C , их парциальные давления K_P или их молярные доли K_X . Все три величины связаны между собой следующими соотношениями:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta\nu} = K_X P; \quad K_C = K_P/(RT)^{\Delta\nu} = K_X [P/(RT)^{\Delta\nu}],$$

где $\Delta\nu$ есть изменение числа молей газообразных веществ в реакции. Если реакция протекает в жидком растворе, без участия газообразных веществ, K_P теряет смысл, а

$$K_C = K_X \cdot C.$$

Константы K_P и K_C не зависят от общего давления и концентрации, тогда как K_X для газофазных реакций зависит от P , а в растворе от C , но все константы зависят от температуры. Эта зависимость определяется соотношением (12.1), где ΔG_T^0 и K относятся к температуре T . С другой стороны,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

Отсюда

$$\ln K = -\Delta H_{298}^0/(RT) + \Delta S_{298}^0/R. \quad (12.3)$$

Данные уравнения позволяют рассчитывать значения констант равновесия при различных температурах.

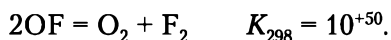
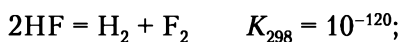
Уравнение (12.3) не только устанавливает вид зависимости константы от температуры, но и показывает, что при постоянной температуре величина K определяется величинами, которые, в свою очередь, определяются природой реагирующих веществ. В этой связи стоит вспомнить, что к состоянию равновесия система может прийти как по прямой, так и по обратной реакции. Поскольку ΔH^0 и ΔS^0 прямой и обратной реакций равны по величине и обратны по знаку, логарифмы констант равновесия, записанных для прямой и обратной реакций, также обратны по знаку, а значит, $K_{\text{обр}} = 1/K_{\text{прям}}$.

В сколь широких пределах могут изменяться значения констант даже однотипных реакций в зависимости от природы реагирующих веществ, очевидно из следующего примера:



При стандартной температуре константа равновесия образования HF так велика, что в равновесной системе водород и фтор реально отсутствуют. Наоборот, константа равновесия образования OF так мала, что в равновесной системе OF реально отсутствует.

Для обратных реакций получаются точно такие же выводы:



При стандартной температуре константа равновесия разложения HF так мала, что в равновесной системе водород и фтор отсутствуют, а константа равновесия разложения OF так велика, что в равновесной системе OF отсутствует.

Если ΔH^0 и ΔS^0 имеют разные знаки, то $\ln K$ при любых температурах будет иметь один и тот же знак. Например, для реакции диссоциации хлороводорода



$$\Delta H_{298}^0 = +184,4 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \quad \Delta S_{298}^0 = -20,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

В соответствии с уравнением (12.3) находим: $\ln K = -184\,400/(RT) - 20,1/R$. Отсюда очевидно, что при любых температурах $\ln K$ отрицателен, а значит,

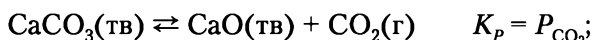
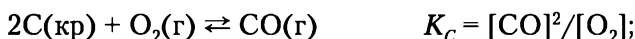
$K = \frac{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{Cl}_2})^2}{P_{\text{HCl}}^2}$ всегда меньше единицы и равновесное парциальное давление HCl всегда больше, чем парциальные давления продуктов его разложения. Разумеется, при очень большом повышении температуры молекулы Cl_2 и H_2 распадаются на атомы и реакция идет иначе.

Если же ΔH^0 и ΔS^0 имеют одинаковые знаки, то должна существовать такая температура, при которой $\ln K = 0$. Поскольку $R \neq 0$ и $T \neq 0$, это равенство возможно только при условии $\Delta G_T^0 = 0$. Обратите внимание, что не ΔG_T , а ΔG_T^0 , т.е. стандартное изменение энергии Гиббса, должно быть равно нулю. При приближенных расчетах ΔG_T^0 величины ΔH^0 и ΔS^0 считаются независимыми от температуры, и в таком приближении

$$T_{(\Delta G_T^0 = 0)} = \Delta H_{298}^0 / \Delta S_{298}^0. \quad (12.4)$$

Знание этой температуры крайне важно при рассмотрении свойств равновесных систем, ибо если $\Delta G_T^0 = 0$, то $\ln K = 0$ и $K = 1$. Таким образом, при температуре, отвечающей условию (12.4), в выражении константы равновесия, числитель равен знаменателю, т.е. концентрации всех участников равновесия — как исходных веществ, так и продуктов реакции — оказываются соизмеримыми.

В заключение подчеркнем, что в случае гетерогенных реакций концентрации чистых фаз не меняются, меняются только массы таких фаз. Именно поэтому концентрации чистых фаз не входят в кинетическое уравнение (см. параграф 11.6). Точно так же концентрации чистых фаз не входят и в выражение константы равновесия. Например:



Это обстоятельство будет важно при обсуждении равновесия малорастворимых солей с их растворами.



12.5. Смещение химического равновесия

Истинное химическое равновесие может устанавливаться только в закрытой системе. Скорость установления равновесия зависит как от природы реагирующих веществ, так и от условий. В гетерогенных системах, особенно при невысоких температурах, равновесие иногда устанавливается десятки, сотни и даже тысячи часов, а если реакция кинетически заторможена, то система так и остается неравновесной. Например, равновесие в системе железо — кислород при стандартных условиях практически нацело сдвинуто в сторону образования Fe_2O_3 , однако кислород можно годами хранить в стальном баллоне и с ним ничего не происходит.

Напротив, в гомогенных газовых системах или в водных растворах большинство реакций протекает с очень большой скоростью и равновесие устанавливается практически мгновенно. Химическая система, пришедшая в состояние равновесия, будет находиться в нем до тех пор, пока условия сохраняются неизменными. Выйти из состояния равновесия самопроизвольно система не может. Если же изменить условия, то система перейдет в новое равновесное состояние.

-
- Изменение состояния равновесия в результате изменения условий принято называть **смещением химического равновесия**.
-

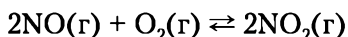
Во многих случаях нет необходимости в точных расчетах, достаточно выяснить направление смещения равновесия, т.е. определить, концентрации каких веществ будут увеличиваться, а каких уменьшаться.

Чаще всего приходится сталкиваться со смещением равновесия в результате следующих изменений условий:

- 1) изменения концентрации (парциального давления) одного из реагирующих веществ;
- 2) изменения общего давления или объема;
- 3) изменения температуры.

При изменении концентрации какого-либо вещества нарушается основное условие равновесия: $\Delta G_T = 0$, и в системе протекает процесс, восстанавливающий это условие.

Например, при температуре 127°C в системе



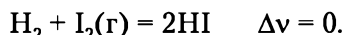
равновесие установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}] = 0,002$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,001$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,003$ моль/л. Тогда $K = (0,0030)^2 / (0,0020)^2 \times (0,0010) = 2,3 \cdot 10^3$. Добавим в равновесную систему кислород так, чтобы его концентрация стала равна $0,0015$ моль/л. Константа равновесия не зависит от концентраций и сохраняет свое значение, но вот созданное нами соотношение концентраций изменилось так, что в соответствии с выражением (10.4) ΔG_T прямой реакции стало отрицательной величиной и теперь исходные вещества реагируют с образованием продуктов реакции. В результате система приходит в новое состояние равновесия, уже при других концентрациях всех его участников, соотношение которых по-прежнему определяется неизменным значением K . В нашем случае $K = (0,0032)^2 / (0,0018)^2 \cdot (0,0014) = 2,3 \cdot 10^3$.



Изменение общего давления или общего объема влияет на состояние равновесия только в том случае, если в процессе реакции меняется число молей газообразных веществ. Например, увеличение общего давления существенно увеличивает выход аммиака по реакции



и не сказывается на выходе HI по реакции



Действительно, для любой газовой системы увеличение общего давления в 100 раз (или, что то же самое, уменьшение общего объема в 100 раз) приведет к увеличению каждого парциального давления в 100 раз. В случае реакции иода с водородом и числитель, и знаменатель в выражении константы равновесия изменятся в 10^4 раз, но величина дроби от этого не изменится и будет по-прежнему равняться значению K . Следовательно, можно сформулировать следующее правило.

Если реакция протекает без изменения числа молей газа, то изменение общего давления или общего объема практически не сказывается на состоянии равновесия.

Иначе обстоит дело в случае синтеза аммиака. Для этого равновесия $K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3)}$. Увеличение каждого из парциальных давлений в 100 раз приведет к тому, что числитель в выражении константы равновесия увеличится в 10^4 раз, а знаменатель — в 10^8 раз, и дробь станет отличаться от K в 10^{-4} раз. Для восстановления равенства необходимо, чтобы числитель увеличился, а знаменатель уменьшился, т.е. равновесие должно сместиться в сторону образования аммиака, вещества, занимающего меньший объем. Смещение будет происходить до тех пор, пока новые величины парциальных давлений не будут удовлетворять прежнему значению K , и при этом доля аммиака в газовой смеси заметно возрастет. Например, если $K = 1$ и равновесные парциальные давления каждого из трех участников равновесия равны по 1 кПа, то доля аммиака в смеси составляет 0,33. Если теперь моментально уменьшить объем в 100 раз (т.е. увеличить общее давление до 300 кПа, а каждое парциальное давление до 100 кПа), а затем дать системе прийти в новое состояние равновесия, то, по-прежнему, $K = 1$, а парциальные давления в выражении константы равновесия окажутся равны: $P_{\text{NH}_3} = 162$ кПа, $P_{\text{N}_2} = 69$ кПа, $P_{\text{H}_2} = 7$ кПа. Общее давление при равновесии уменьшится до 238 кПа, а доля аммиака в смеси возрастет до 0,68.

При увеличении общего давления (уменьшении общего объема) равновесие смещается в сторону веществ, занимающих меньший объем, т.е. в сторону с меньшим числом молей газообразных веществ, и наоборот.

Обратимся теперь к смещению химического равновесия при изменении температуры. В этом случае меняется величина константы равновесия, и для определения направления смещения равновесия необходимо выяснить направление температурного изменения константы.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением (12.3), из которого следует, что направление температурного изменения константы равновесия определяется только знаком ΔH^0 . Если прямая



реакция эндотермическая ($\Delta H^0 > 0$), то первое слагаемое отрицательно. При увеличении температуры его абсолютная величина уменьшается и, независимо от знака ΔS^0 , константа увеличивается.

Если, наоборот, прямая реакция идет с выделением энергии ($\Delta H^0 < 0$), то первое слагаемое будет положительным. С повышением температуры его абсолютная величина тоже будет уменьшаться, но теперь это приведет к уменьшению константы, независимо от знака ΔS^0 .

Увеличение константы означает, что в выражении константы равновесия числитель (концентрации продуктов реакции) увеличивается, а знаменатель (концентрации исходных веществ) — уменьшается.

Таким образом, зная знак ΔH^0 , можно точно сказать, в каком направлении будет изменяться константа равновесия при изменении температуры, но нельзя сказать, в каком интервале значений будет происходить изменение.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры — в сторону экзотермической.

В качестве примера в табл. 12.2 приведены значения констант равновесия трех эндотермических реакций при трех температурах.

Таблица 12.2

Значения констант равновесия

Равновесие	H_{298}^0 , Дж	S_{298}^0 , Дж · К ⁻¹	K_{300}	K_{500}	K_{1000}
$\text{NO}_2 = \text{NO} + 1/2\text{O}_2$	+37 000	+72	10^{-3}	0,8	10^2
$\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	+283 000	+85	10^{-45}	10^{-25}	10^{-11}
$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$	+106 000	-58	10^{-22}	10^{-14}	10^{-9}

Изменение энтальпии в первой реакции наименьшее из трех, и константа меняется относительно мало — всего на 5 порядков. Соотношение ΔH^0 и ΔS^0 таково, что изменение K происходит от 10^{-3} , когда равновесие сильно смещено влево, до 10^2 , когда равновесие практически полностью сдвинуто вправо.

Для второй реакции ΔH^0 существенно больше, чем для первой, и константа меняется на 34 порядка, но при этом во всем интервале температур остается настолько малой, что реально обнаружить продукты реакции даже при 1000 К практически невозможно.

Для третьей реакции ΔH^0 и ΔS^0 имеют разные знаки. Хотя и в этом случае константа растет по мере увеличения температуры, но K всегда будет много меньше единицы и пероксид водорода по такой реакции ни при каких условиях не может быть получен в измеримых количествах.

Влияние изменения условий на состояние равновесия может быть выражено одним общим термодинамическим положением, известным под названием **принципа Ле Шателье**.

Если на равновесную систему оказать воздействие, изменив внешние условия, равновесие в системе сместится так, чтобы уменьшить эффект, произведенный оказанным воздействием.



Основные закономерности смещения равновесия, разобранные выше, вполне согласуются с этим принципом и могут быть легко предсказаны на его основе.

Резюме

Вычисление констант равновесия и равновесных концентраций в реагирующих системах — исключительно важный круг химических задач. В закрытой системе равновесие установится реально, в открытой системе процесс будет только стремиться к равновесию. Если известно значение константы равновесия, всегда можно сказать, каков предел, к которому стремится реакция при заданных условиях. Вы должны научиться правильно записывать выражения констант равновесия, правильно вычислять их значения, находить равновесные концентрации участников реакции и следить за их изменениями при любых изменениях условий — фактически полностью овладеть основной количественной химической информацией.

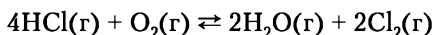
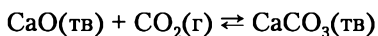
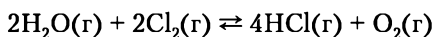
Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Почему химическое равновесие называется динамическим?
2. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны. Как вы считаете, существуют ли какие-либо объективные критерии, определяющие, какая из реакций прямая, а какая — обратная?
3. От чего зависит константа равновесия? Почему она называется константой?
4. Как сказывается присутствие катализатора на состоянии химического равновесия?

Аналитические задания

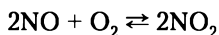
1. Напишите выражения констант следующих равновесий:



2. На основании принципа Ле Шателье определите, как будет влиять повышение давления на равновесия, приведенные в задании 1.

Пример решения задачи

В замкнутом объеме смешаны NO и O₂. Константа равновесия



равна 2,2. После установления равновесия концентрация монооксида азота равна 0,02 моль · л⁻¹, а диоксида азота — 0,03 моль · л⁻¹. Определите исходную концентрацию кислорода.

Решение. Выражение константы равновесия запишется в виде

$$[\text{NO}_2]^2 / ([\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]) = K.$$



Обозначим равновесную концентрацию кислорода x .

Подставим в выражение K все известные данные: $0,03^2/(0,02^2 \cdot x) = 2,2$ и найдем x :

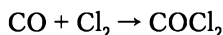
$$x = 0,0009/(0,0004 \cdot 2,2) = 1,023.$$

Изменение концентрации кислорода при установлении равновесия обусловлено образованием диоксида азота: из уравнения реакции следует, что образование $0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NO}_2$ сопровождается уменьшением концентрации кислорода на $0,015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Следовательно, исходная концентрация кислорода равна $x + 0,015 = 1,023 + 0,015 = 1,038 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1})$.

Ответ. $1,038 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

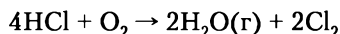
Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите равновесные концентрации хлора и фосгена в реакции



Исходные концентрации оксида углерода и хлора равны $0,030$ и $0,020 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а равновесная концентрация CO равна $0,021 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

2. При взаимодействии $1,00 \text{ моль HCl}$ и $0,48 \text{ моль O}_2$ по реакции

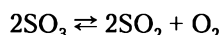
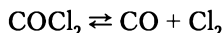


образовалось $0,40 \text{ моль}$ хлора. Давление в системе стало равно 1 атм . Определите константу K_p при этих условиях.

3. Константа равновесия $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ при температуре T равна $0,5$. Исходная концентрация CO равна $0,032 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите равновесные концентрации.

4. Константа K_p равновесия $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ при 360°C равна $0,0126$, а при 445°C — $0,0155$. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации иодоводорода.

5. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры в газофазных системах, для которых ΔG_T^0 в температурной последовательности меняет знак?



6. При температуре T для равновесия $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K_p = 1$ парциальное давление кислорода подобрано так, что равновесные парциальные давления оксидов азота равны между собой. Определите его. Увеличили объем системы. Как необходимо изменить температуру системы, чтобы восстановить равенство парциальных давлений оксидов?





Раздел IV

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Глава 13

ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Изучив материал, изложенный в главе 13, обучающийся должен:

знать

- определения понятий: электролит, электролиз, константа диссоциации;
- теорию электролитической диссоциации;

уметь

- вычислить степень диссоциации заданного слабого электролита в растворе с известной концентрацией;

- концентрацию раствора слабого электролита с заданной степенью диссоциации;

владеть

- представлениями о гидратации ионов в растворе;
 - правилами определения причин и последствий диссоциации электролитов в растворах.
-

13.1. Электролиты и электролиз

На рубеже XVIII—XIX вв. были созданы первые химические источники электрического тока — гальванические элементы. Их появление привело к обширным и чрезвычайно результативным исследованиям действия электрического тока на химические соединения. Было установлено, что жидкие растворы делятся на два класса: растворы, проводящие электрический ток, и неэлектропроводящие растворы, причем электрическая проводимость в большей мере определяется природой растворенного вещества, чем растворителя. Вещества стали делить на *электролиты*, растворы которых проводят электрический ток, и *неэлектролиты*.

Растворы электролитов могут быть получены в разных растворителях: воде, спиртах, жидком аммиаке, жидких галогенидах, расплавленных солях и т.д. Конечно, для нас особое значение среди них имеют водные растворы. Морская вода, минеральные воды, кровь, громадное число технологических растворов — это все водные растворы электролитов.

Подчиняясь общим законам термодинамики, химического равновесия и др., растворы электролитов имеют в то же время и свои характерные свойства, которые накладывают особый отпечаток на химические реакции, протекающие в таких растворах или с их участием.

Законы электролиза. С помощью электрического тока англичанину Г. Деви удалось впервые выделить металлические калий, натрий, стронций и кальций и раскрыть элементарную природу хлора.

Ученик Деви знаменитый М. Фарадей количественно изучил химические превращения, вызываемые прохождением электрического тока через

растворы. Он ввел в науку термины, хорошо известные сегодня каждому школьнику:

- **анод** — положительный электрод;
- **анион** — отрицательно заряженный ион;
- **катод** — отрицательный электрод;
- **катион** — положительно заряженный ион;
- **электролиз** — разложение вещества под действием электрического тока;
- **электролит** — вещество, проводящее электрический ток.

Фарадей сформулировал **законы электролиза**.

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах или образующегося в растворе в результате растворения электрода, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

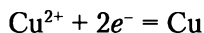
2. Массы различных веществ, образовавшихся при пропускании одного и того же количества электричества, пропорциональны электрохимическим эквивалентам этих веществ.

Оба закона объединены в выражении

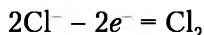
$$m = nq/F,$$

где m — масса образовавшегося вещества, г; n — электрохимический эквивалент вещества, равный молярной массе иона, г/моль, деленной на его заряд; q — количество электричества, Кл; F — число Фарадея, равное 96 494 Кл/моль, что соответствует 1 молю электронов.

Например, при электролизе водного раствора CuCl_2 (рис. 13.1) на катоде выделяется медь:



а на аноде — хлор:



Если при электролизе через раствор было пропущено 96 494 Кл электричества, что соответствует 1 молю электронов, то на катоде выделилось эквивалентное количество меди, т.е. полмоля или 31,77 г, а на аноде — полмоля хлора или 35,43 г или 1,2 л газа (при нормальных условиях).

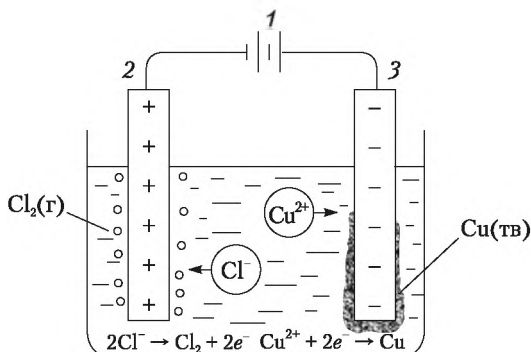


Рис. 13.1. Электролиз водного раствора CuCl_2 :

1 — источник постоянного тока; 2 — положительный электрод — анод;
3 — отрицательный электрод — катод



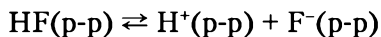
13.2. Теория электролитической диссоциации

После работ Деви и Фарадея электрическую проводимость растворов стали определенно связывать с наличием в них подвижных заряженных частиц — ионов. Объяснение существования подвижных ионов в растворах электролитов дает теория электролитической диссоциации, предложенная шведским ученым С. Аррениусом в конце XIX в. на основе количественного экспериментального исследования электропроводимости растворов. Аррениус пришел к выводу о том, что в растворе в отсутствие электрического тока существует равновесие между активной частью электролита, возникающей в результате его диссоциации на ионы, способные переносить электрический ток, и недиссоциированной неактивной частью, не проводящей тока.

В науку было введено понятие степени диссоциации растворенного вещества.

-
- **Степень диссоциации α** равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.
-

Для случая электролита, диссоциирующего на два иона, например



при общей аналитической молярной концентрации фтороводорода, равной C , степень диссоциации α равна

$$\alpha = C_{\text{H}^+}/C = C_{\text{F}^-}/C.$$

Основные положения **теории электролитической диссоциации** сводятся к следующему.

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад — диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации α , различная для разных электролитов, определяет молярную электропроводимость.

2. Осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.

3. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

Понятие степени диссоциации дало возможность разделить электролиты на слабые и сильные, правда, эта классификация несколько условна, так как степень диссоциации зависит от концентрации. Сильные электролиты практически полностью диссоциируют в растворе, степень их диссоциации близка к единице. В случае слабых электролитов степень диссоциации мала — существенно меньше единицы. Условно принято относить к слабым электролиты с $\alpha < 5\%$ при концентрации порядка 0,1 моль/л, к сильным — с $\alpha > 30\%$, а если $5\% < \alpha < 30\%$, то это электролит средней силы.

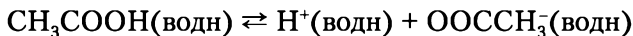
К сильным электролитам относятся твердые вещества с ионной кристаллической решеткой (большинство солей, гидроксиды щелочных металлов), а также некоторые вещества, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью, — HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , в ходе растворения которых под воздействием растворителя образуются ионы.



К слабым электролитам принадлежат органические кислоты (HCOOH , CH_3COOH и т.д.), некоторые неорганические кислоты (например, HCN) и многие основания (NH_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др). Существуют также немногочисленные электролиты промежуточного типа, например азотистая кислота HNO_2 .

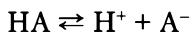
13.3. Константа диссоциации

Взаимосвязь между степенью диссоциации и концентрацией электролита (третье положение теории Аррениуса) была раскрыта в 1888 г. В. Оствальдом. Он рассмотрел химическое равновесие, которое устанавливается между недиссоциированными молекулами и ионами. Например,



Как отмечено выше, уксусная кислота относится к слабым электролитам, поэтому константа этого равновесия мала, $K_{298} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Для расчета степени диссоциации α слабой кислоты в простейшем случае



введем следующие обозначения: C — аналитическая концентрация слабой кислоты; $[\text{HA}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$ — равновесные концентрации соответствующих частиц. Учитывая уравнение диссоциации, можем записать:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha)C.$$

Константа равновесия, или константа кислотной диссоциации K_a (a — от англ. *acid* — кислота), имеет вид

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}].$$

Следовательно,

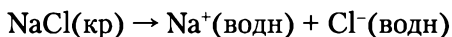
$$K_a = \alpha^2 C^2 / (1 - \alpha)C = \alpha^2 C / (1 - \alpha).$$

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять $(1 - \alpha) \approx 1$. Отсюда

$$K_a \approx \alpha^2 C \quad \text{и} \quad \alpha \approx (K_a / C)^{1/2},$$

т.е. степень диссоциации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации. Эта зависимость известна как *закон разбавления Оствальда*. Очевидно, что аналогичное выражение получается для слабого основания, константу диссоциации которого принято обозначать K_b (b — от англ. *base* — основание).

В случае сильного электролита процесс электролитической диссоциации энергетически достаточно выгоден ($\Delta G \ll 0$), и такой электролит диссоциирует практически полностью, например:



Недиссоциированные молекулы отсутствуют, кристаллы соли при растворении полностью переходят в гидратированные ионы. В этом случае степень диссоциации равна единице, а константа диссоциации фактически не имеет смысла, она бесконечно велика.



Однако физико-химические свойства не очень разбавленных растворов сильных электролитов, а особенно растворов средних и высоких концентраций, не соответствуют представлениям об их полной диссоциации. Измеряемая степень диссоциации электролита в них может быть заметно меньше единицы, она стремится к единице лишь при бесконечном разбавлении. Это явление свидетельствует о том, что, хотя сильный электролит и диссоциирован нацело, но ионы в растворе не могут двигаться совершенно независимо друг от друга, подобно молекулам идеального газа, а взаимодействуют не только с растворителем, но и друг с другом.

Таким образом, реальные растворы электролитов занимают некоторое промежуточное положение между бесконечно разбавленными идеальными растворами (см. гл. 7), в которых частицы растворенного вещества не взаимодействуют друг с другом и расположены хаотически из-за теплового движения, с одной стороны, и с другой — ионными кристаллами, в которых тепловое движение не может заметно нарушить правильное расположение ионов.

В растворах электролитов наблюдается некоторая степень упорядоченности взаимного расположения ионов — на небольших расстояниях от каждого иона более вероятно присутствие ионов противоположного знака. В результате вокруг каждого иона в растворе создается так называемая ионная атмосфера (рис. 13.2) — ионное облако, состоящее из катионов и анионов, но с избытком ионов со знаком заряда, противоположным знаку заряда центрального иона.

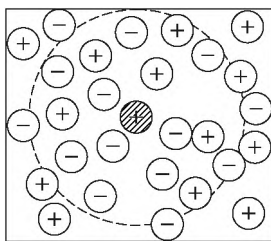


Рис. 13.2. Ионная атмосфера. Вокруг заштрихованного гидратированного катиона в ограниченном объеме (пунктир) больше анионов, чем катионов.

В целом же количества анионов и катионов в растворе равны

13.4. Гидратация ионов в растворе

Современные воззрения на процесс электролитической диссоциации объединяют идеи Аррениуса о диссоциации электролитов при растворении и учение Д. И. Менделеева о растворе как о химической системе — продукте взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Свою точку зрения на природу растворов Менделеев кратко сформулировал следующим образом: «Растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал».

Как показано в гл. 7, источник энергии, необходимой для разрушения связей в растворяемом веществе — ионном или молекулярном, — это взаимодействие растворенного вещества с растворителем, сольватация раство-

ренного вещества и образование тех соединений, о которых говорил Менделеев. В результате сольватации образуются сольватированные ионы (катионы или анионы), каждый из которых включает соответствующий ион и окружающую его сольватную оболочку, состоящую из молекул растворителя. Сольваты, содержащие различное число молекул растворителя, находятся в состоянии подвижного равновесия друг с другом.

Различают первичную и вторичную сольватацию. *Первичная сольватация* — это относительно более прочное связывание ионом непосредственно примыкающих к нему молекул растворителя. Образующиеся при этом сольваты фактически представляют собой комплексы, принимающие участие в броуновском движении как единое целое. *Вторичная сольватация* обусловлена в основном электростатическим взаимодействием между первично сольватированным ионом и молекулами растворителя, приводящим к их частичной ориентации в поле иона (рис. 13.3).

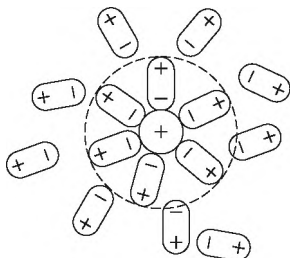


Рис. 13.3. Сольватация катиона в дипольном растворителе.

Пунктиром очерчена первичная сольватная оболочка

Все сказанное, естественно, в полной мере касается водных растворов, на которых мы далее сосредоточим внимание. В этом случае для сольватации используется специальный термин — гидратация. Современные структурно-чувствительные физико-химические методы — рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов, а также ядерный магнитный резонанс — подтверждают описанную картину состояния ионов в растворах и уточняют ее. Для большинства исследованных катионов найдено по шесть молекул воды во внутренней координационной сфере, т.е. катионы в растворе можно рассматривать как частицы $[M(H_2O)_6]^{q+}$. В то же время экспериментальные определения скорости диффузии и подвижности ионов под действием тока показывают, что в растворах с каждым ионом связано гораздо большее число молекул воды. Эти числа, называемые числами гидратации ионов, составляют, например, для Li^+ в среднем больше 100, а для Cs^+ 5—10, так что и средний радиус гидратированного иона лития (приблизительно 0,340 нм) больше чем у цезия (0,228 нм), хотя, конечно, радиус иона лития в кристаллах (0,060 нм) гораздо меньше, чем цезия (0,169 нм).

Молекулы воды, находящиеся во внутренней сфере гидратированных ионов, быстро обмениваются с молекулами свободной воды. Среднее время нахождения молекул воды в гидратной оболочке многозарядных ионов при комнатной температуре порядка 10^{-5} с, а для однозарядных ионов обмен происходит значительно быстрее.

Два иона — протон H^+ и гидроксидный анион OH^- проявляют аномально высокую подвижность, которая объясняется смещением зарядов по системе водородных связей (рис. 13.4), ответственных за то, что жидкая вода



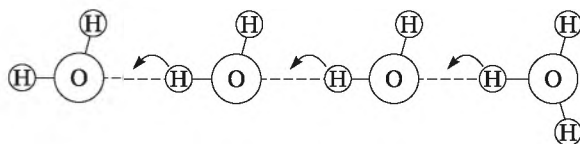


Рис. 13.4. Механизм протонной проводимости в воде

состоит не из хаотично движущихся независимых молекул, а имеет определенную структуру (см. параграф 18.2). Высокая подвижность ионов H^+ и OH^- лежит в основе очень быстрого протекания реакций, сопряженных с их перемещением, например таких реакций, как нейтрализация кислот и оснований (см. параграф 14.8).

Резюме

При обсуждении свойств растворов электролитов необходимо активно использовать все те разделы, которые были рассмотрены ранее. Знание электронного строения атомов и молекул необходимо для понимания того, какие ионы и с каким зарядом могут образоваться при диссоциации того или иного вещества. Умение вести расчеты термодинамических характеристик нужно для оценки энтальпий гидратации ионов. Без понимания проблем химического равновесия вообще нечего говорить о растворах электролитов, поскольку все они представляют собой сложные равновесные системы.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации? Всегда ли ионы в растворе появляются в результате распада молекул?
2. В чем заключается различие состояния ионов K^+ в кристалле КВг и в водном растворе бромида калия?
3. Почему нужно указывать концентрацию электролита, когда обсуждается степень его диссоциации?

Аналитические задания

1. Формально для характеристики электролита можно использовать две характеристики: степень диссоциации или константу диссоциации. Однако фактически во многих случаях применима только одна из них. Перечислите все случаи.
2. Распад молекулы HCl на ионы H^+ и Cl^- несомненно связан с затратой энергии. Казалось бы, что растворение HCl в воде должно сопровождаться поглощением теплоты и охлаждением раствора, в действительности при растворении HCl в воде раствор сильно нагревается. Объясните данное явление.

Задачи для самостоятельного решения

1. Если 100 молекул HCl в растворе распадутся на ионы, то сколько получится ионов H^+ и Cl^- ?
2. Каковы молярные концентрации катионов натрия и бромид-ионов в 0,1 М растворе бромида натрия?
3. Сколько молей сульфата алюминия надо растворить в воде, чтобы раствор содержал 0,3 моль сульфат-ионов?

4. Найдите молярную концентрацию анионов в 0,1 н растворе нитрата железа(III).
5. Какова молярная концентрация хлорида алюминия в растворе, если концентрация хлорид-ионов составляет 0,9 моль · л⁻¹?
6. Концентрация анионов в растворе сульфата натрия равна 0,1 моль · л⁻¹. Найдите нормальность раствора.



Глава 14

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Изучив материал, изложенный в главе 14, обучающийся должен:

знать

- теории кислот и оснований;
- кислотные свойства аквакомплексов, ионное произведение воды, водородный показатель, действие индикаторов, реакции нейтрализации и гидролиза;

уметь

- объяснить относительную силу кислот;
- вычислять рН растворов и степень гидролиза солей в растворах;

владеть

- представлениями о рН как характеристике кислотно-основных свойств растворов;
 - представлениями о причинах гидролиза солей.
-

14.1. Теория кислот и оснований Аррениуса

Кислоты и основания известны еще со времен алхимии. Их свойства также хорошо известны: кислоты способны растворять многие металлы и их оксиды, менять цвет органических красителей (индикаторов), обладают каталитической активностью по отношению к ряду реакций в растворах, растворы кислот имеют кислый вкус. В свою очередь основания способны нейтрализовать действие кислот, их растворы на ощупь мыльные.

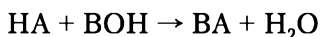
Первая серьезная и последовательная попытка создания теории кислот и оснований принадлежит Аррениусу и составляет часть его теории электролитической диссоциации.

Согласно Аррениусу имеем следующие определения.

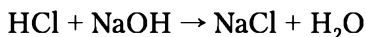
-
- **Кислоты** — это водородсодержащие соединения, дающие в водном растворе ионы водорода, а **основания** — гидроксидсодержащие соединения, образующие в водном растворе гидроксид-ионы.
-

Вещества, дающие в зависимости от условий в водных растворах ионы H^+ и OH^- , были названы **амфотерными**.

Соответственно, константы диссоциации кислот K_a и оснований K_b представляют собой количественную меру кислотности или основности соединений. Реакция между кислотой (НА) и основанием (ВОН), или реакция нейтрализации, приводит к образованию соли (ВА) и воды:



Например



Подход Аррениуса широко используется и в настоящее время, хотя он ограничен только водными растворами и только гидроксидсодержащими основаниями. Ряд оснований, в частности такое хорошо известное и широко применяемое, как аммиак, не подходит под определение Аррениуса.

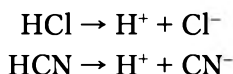
14.2. Протонная теория кислот и оснований

Ограничения теории Аррениуса были преодолены в теории, которая связала кислотно-основные свойства с отношением вещества к протону.

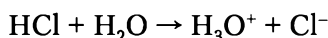
По протонной теории кислот и оснований Бренстеда и Лоури имеем следующие определения

-
- **Кислота** — это вещество, стремящееся отдать протоны, т.е. донор протонов.
 - Основание** — вещество, стремящееся присоединить протоны, — акцептор протонов.
-

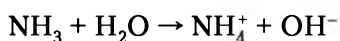
Кислота, отдавая протон, превращается в сопряженное ей основание, например



Взятые поодиночке, скажем, в газовой фазе, такие процессы явно невыгодны, но они возможны в растворах. В этом случае растворитель не только сольватирует образующиеся ионы, но сам может выступать как донор или акцептор протонов, т.е. как кислота или основание. Вода как растворитель отличается *амфотерностью*, она способна проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от кислотно-основных свойств растворенного вещества. В присутствии кислоты молекула воды принимает протон, т.е. играет роль основания, например:



В растворе основания, например

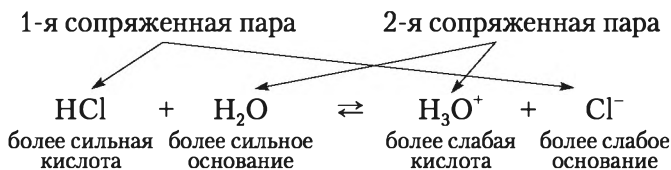


вода выступает в роли кислоты, которой сопряжено основание OH^- .

Таким образом, в водном растворе кислоты или основания всегда присутствуют две сопряженные пары кислот — оснований.

Согласно протонной теории в сопряженной паре кислота — основание всегда сильному донору протонов сопутствует слабый акцептор, и наоборот. Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание.

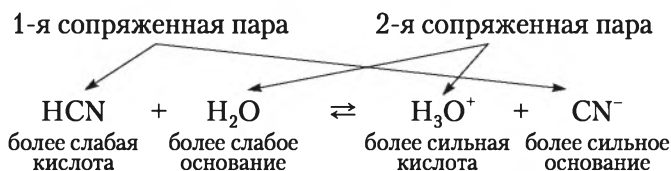
В частности, сильной кислоте HCl сопряжено слабое основание Cl^- :



Соответственно, соляная кислота диссоциирует практически полностью.

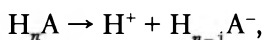


Слабой кислоте HCN сопряжено сильное основание CN^- , и равновесие диссоциации синильной кислоты смещено влево.

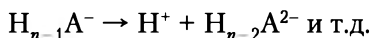


14.3. Относительная сила кислот

Кислоты, в которых содержится несколько гидроксидных групп, т.е. кислоты, способные диссоциировать с образованием нескольких протонов, называются многоосновными. Диссоциация многоосновных кислот H_nA осуществляется ступенчато. Наиболее легко отщепляется первый протон:



так как он отрывается от нейтральной молекулы, труднее — второй, отрывающийся от однозарядного аниона:

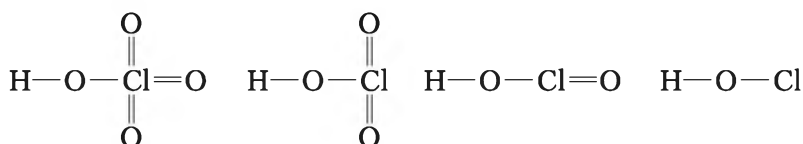


Очевидно, что протонная теория позволяет количественно характеризовать силу кислот и оснований в водных растворах с помощью тех же констант K_a и K_b , что и теория Аррениуса. Последовательные константы кислотной диссоциации обозначают соответствующими индексами — K_a^I , K_a^{II} и т.д. Они составляют быстро убывающий ряд: обычно отношение последовательных констант близко к 10^{-5} . Например, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 $K_a^I = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_a^{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ и $K_a^{III} = 1 \cdot 10^{-12}$.

Аналогичные соотношения наблюдаются и для многокислотных оснований, т.е. оснований, способных присоединять более одного протона.

Относительная сила кислот связана с их способностью отщеплять протон. Для бескислородных кислот HA способность отщеплять водородный ион определяется полярностью и энергией связи $\text{H}-\text{A}$. Например, в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ энергия связи падает, а кислотность растет несмотря на уменьшение полярности связи. В ряду же $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$, несмотря на упрочнение связи, кислотность увеличивается с ростом электроотрицательности атома, с которым связан водород.

В случае кислородсодержащих кислот наибольшее значение имеет полярность связи $\text{H}-\text{O}$, которая в свою очередь зависит от природы центрального атома и числа негидроксидных атомов кислорода в молекуле. Роль негидроксидных атомов кислорода в молекуле кислоты заключается в их способности оттягивать на себя электронную плотность со связей $\text{H}-\text{O}$ (поляризационный эффект). Чем больше негидроксидных атомов кислорода, тем сильнее кислота. Так, в ряду



число негидроксидных атомов кислорода уменьшается от трех до нуля и происходит переход от сильнейшей хлорной кислоты к очень слабой ($K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$) хлорноватистой (этот и другие примеры вы еще встретите в гл. 19—24, посвященных химии *p*-элементов).

В зависимости от числа негидроксидных атомов кислорода можно разделить все кислородсодержащие кислоты на четыре класса.

1. Нет негидроксидных атомов кислорода — очень слабые кислоты H_nAO_n , $K_a < 10^{-7}$, например $HClO$, $HBrO$, HIO , H_3BO_3 , H_4SiO_4 , H_6TeO_6 .

2. Один негидроксидный атом кислорода — слабые кислоты H_nAO_{n+1} , $K_a \approx 10^{-2}$, например $HClO_2$ ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$), H_2SO_3 ($K_a^I = 1,2 \cdot 10^{-2}$), H_3PO_4 ($K_a^I = 0,75 \cdot 10^{-2}$).

3. Два негидроксидных атома кислорода — сильные кислоты H_nAO_{n+2} , $K_a^I \approx 10^3$, $K_a^{II} \approx 10^{-2}$, например H_2SO_4 ($K_a^{II} = 1,2 \cdot 10^{-2}$).

4. Три негидроксидных атома кислорода — очень сильные кислоты, например $HClO_4$, $HMnO_4$.

В табл. 14.1 приведены константы K_a и K_b для некоторых кислот и оснований.

Таблица 14.1

Константы диссоциации для некоторых кислот и оснований

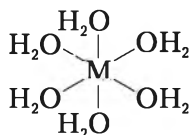
Кислота	Уравнение диссоциации	K_a
Азотистая	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Серная	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	$0,63 \cdot 10^3$
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$
Сероводородная	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Угольная	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фтороводородная	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Основание	Уравнение диссоциации	K_b
Аммиак	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гидроксиламин	$NH_2OH \rightleftharpoons NH_2^+ + OH^-$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Фосфин	$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_4^+ + OH^-$	$1 \cdot 10^{-28}$

В целом протонная теория позволяет вполне удовлетворительно интерпретировать кислотно-основные свойства протонсодержащих кислот и сопряженных им оснований.

14.4. Кислотные свойства аквакомплексов

Своеобразный класс кислот представляют собой аквакатионы, образующиеся при гидратации ионов металлов. При этом неподеленные электронные пары молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу аквакатионов, перемещаются на вакантные орбитали иона металла:





В результате этого молекулы воды приобретают некоторый дополнительный положительный заряд и становятся более «кислыми». Поэтому вода во внутренней сфере аквакомплекса проявляет кислотные свойства, тем более сильные, чем сильнее поляризующее действие центрального иона, т.е. чем больше его заряд и меньше радиус (табл. 14.2).

Таблица 14.2

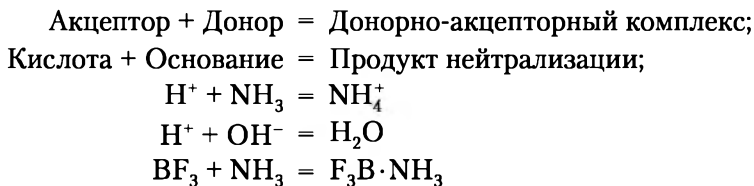
Аквакомплексы

Аквакатион	K_a	Аквакатион	K_a
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, ион Al^{3+} превращает воду в своей внутренней сфере в кислоту, по силе близкую к уксусной ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), а аквакатион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ представляет собой довольно сильную кислоту, подобную фосфорной ($K_a = 7,5 \cdot 10^{-3}$).

14.5. Кислоты и основания Льюиса

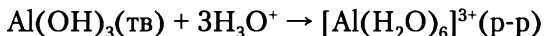
В принципе, следуя по пути расширения взглядов на кислоты и основания, можно считать, что кислотные свойства сопряжены с наличием некоторого электрофильного центра, притягивающего отрицательно заряженные частицы и стремящегося отдать положительно заряженные, а основные свойства — наоборот. Так, Г. Н. Льюис предложил считать кислотой акцептор пары электронов, имеющий подходящую вакантную орбиталь, а основанием — донор, имеющий неподеленную пару электронов. В результате взаимодействия основания с кислотой образуется знакомая нам по параграфу 3.7 донорно-акцепторная ковалентная связь:



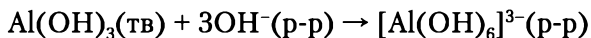
Фактически все взаимодействия, сопряженные с образованием координационной связи, можно с этой точки зрения рассматривать как реакции нейтрализации. Подход Льюиса широко используется в химии координационных соединений (см. гл. 27).

При рассмотрении любого конкретного вопроса, связанного с кислотами и основаниями, целесообразно пользоваться тем уровнем обобщений,

который позволяет наиболее просто получить необходимые выводы. Очевидно, что при изучении состояния веществ и процессов в водных растворах оптимальной является протонная теория. В то же время нам удобно рассматривать амфотерные гидроксиды металлов одновременно и как основания — акцепторы протонов:

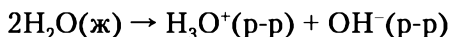


и как кислоты Льюиса — акцепторы электронных пар



14.6. Ионное произведение воды. Водородный показатель

В воде, как и в любой жидкости, молекулы которой полярны, происходит самоионизация:



Символ «р-р» здесь означает, в частности, что протон в воде не только прочно удерживает около себя одну молекулу воды, образуя ионы H_3O^+ , но и эти ионы тоже сильно гидратированы. Обычно всю сложную совокупность равновесий с участием молекул воды и образующихся из нее ионов условно записывают в предельно краткой форме



Этому равновесию отвечает константа $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$.

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то знаменатель здесь — это постоянная величина — концентрация воды в воде, равная 55,6 моль/л. Следовательно, и произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ постоянно при постоянной температуре. Оно носит название *ионное произведение воды*, обозначается K_w и составляет $1,0 \cdot 10^{-14}$ при 22°C. Соответственно, в чистой воде и нейтральных (не кислых и не основных) водных растворах

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ при } 22^\circ\text{C}.$$

Для удобства выражения кислотности или щелочности растворов был введен специальный водородный показатель.

- **Водородный показатель** — десятичный логарифм концентрации водородных ионов (в моль/л), взятый со знаком «минус», $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$ (приносится «пэ аш»).

В нейтральной среде pH равен семи, в кислой — меньше семи, а в щелочной — больше.

Измерение pH (pH-метрия) используется чрезвычайно широко. В биологии и медицине pH крови и других физиологических растворов характеризует важнейшие процессы жизнедеятельности животных и растений. Величина pH служит для определения патологий, так как кислотность всех биологических жидкостей лежит в определенных довольно узких пределах, отклонение от которых свидетельствует о патологических процессах. Например, наша кровь имеет pH 7,35–7,45, наши слезы — 7,4, а желудочный



сок — очень кислый ($\text{pH} = 0,9$). В сельском хозяйстве pH характеризует кислотность почв, засухо- и морозоустойчивость растений и т.д. Очевидно, что pH природных вод является важнейшим гидрохимическим, гидрогеологическим и экологическим показателем.

Величина pH используется для контроля и автоматического регулирования производства в гидрометаллургии, нефтяной, химической, текстильной, бумажной, пищевой и практически любой другой отрасли промышленности, хотя бы в малой степени имеющей дело с растворами.

14.7. Индикаторы

Практически концентрация водородных ионов может быть грубо оценена с помощью кислотно-основных индикаторов. Вероятно, любой человек еще в детстве обращал внимание на то, как меняется цвет чая, если в него положить лимон, или на то, что цвет пятен от черничного или свекольного сока меняется при намыливании. Все это — примеры действия кислотно-основных индикаторов — природных красителей, окраска которых зависит от pH среды. К хорошо известным индикаторам принадлежат лакмус, метиловый оранжевый и многие другие.

Изменение окраски индикатора связано с тем, что эти вещества могут существовать в двух по-разному окрашенных формах — либо в кислотной (обозначим ее HInd), либо в основной (Ind^-), между которыми существует кислотно-основное равновесие:



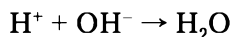
Очевидно, что положение этого равновесия, а значит, и окраска раствора зависят от pH . Например, лакмус окрашен в красный цвет в кислой среде и в синий — в щелочной.

Точка нейтрализации индикаторов, при которой $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$, может отвечать различным значениям pH . Практически изменение цвета индикатора происходит в некотором интервале кислотности — в 1–2 ед. pH . Цвета наиболее распространенных индикаторов и области изменения их окраски приведены на рис. 14.1.

Более точно кислотность растворов можно определить с помощью pH -метров — приборов, измеряющих электродвижущую силу гальванического элемента, один из электродов которого изготовлен из специального стекла. Потенциал стеклянного электрода линейно зависит от pH раствора, окружающего электрод. pH -Метры позволяют измерять pH растворов в широком интервале (0–14) более точно (до $\sim 0,01$ pH), чем с помощью индикаторов, и, что не менее важно, без изменения состава раствора, без каких бы то ни было добавок к нему.

14.8. Реакции нейтрализации и гидролиза

Взаимодействие сильной кислоты и сильного основания (оба полностью диссоциированы) всегда идет с выделением теплоты и описывается уравнением



Индикатор	Область pH											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Универсальный	Красный			Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Фиолетовый				
Тимоловый голубой	Красный		Желтый						Голубой			
Метиловый оранжевый	Красный							Желтый				
Метиловый красный	Красный								Желтый			
Лакмус	Красный							Синий				
Тимоловый синий	Желтый								Синий			
Фенолфталеин	Бесцветный										Красный	
Тимолфталеин	Бесцветный										Синий	
Ализариновый желтый	Желтый											Фиолетовый
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Рис. 14.1. Изменение цвета индикаторов.
Заштрихован интервал pH, в котором индикатор меняет цвет

При этом выделяется одно и то же количество теплоты независимо от природы аниона кислоты или катиона основания. Если количества кислоты и основания эквивалентны, то в результате получается нейтральный раствор соли. Такие реакции называются реакциями нейтрализации. Они могут быть использованы для получения многих солей и лежат в основе аналитического определения количества кислоты или основания в растворе. Этот метод носит название кислотно-основного титрования. При титровании один раствор (титрант) небольшими порциями, обычно по каплям, добавляют к другому (титруемому) раствору. Точку эквивалентности, т.е. тот момент, когда количество титранта точно равно тому, которое необходимо для завершения реакции с веществом, находящемся в титруемом растворе, можно определять по изменению цвета индикатора, добавленного к раствору, или по изменениям других свойств растворов (см. параграф 36.7).

Допустим, что мы взяли 20 мл раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/л и добавляем к нему по каплям раствор NaOH такой же концентрации. Если учесть, что объем одной капли раствора составляет около 0,05 мл, нетрудно сосчитать, что концентрация водородных ионов в растворе и его pH вблизи точки эквивалентности будут изменяться с каждой добавленной каплей так, как представлено в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Изменение концентрации $[H^+]$, pH

Объем добавленного раствора NaOH, мл	19,90	19,95	20,0	20,05	20,10
$[H^+]$, моль/л	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$
pH	3,7	3,9	7,0	10,1	10,4



Мы видим, что добавление последней капли щелочного раствора перед полной нейтрализацией кислоты меняет концентрацию водородных ионов более чем в 1000 раз и вызывает скачок рН более 3 ед., который легко и надежно можно зафиксировать, если к раствору добавить несколько капель индикатора, например метилового красного или лакмуса. К таким же последствиям приводит избыток в одну каплю щелочного раствора (рис. 14.2, верхняя кривая).

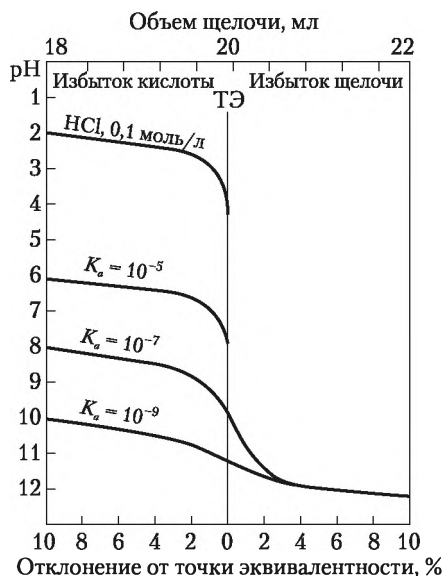
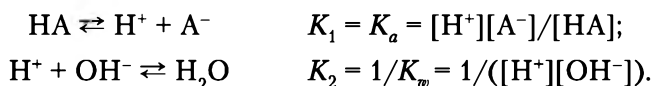


Рис. 14.2. Кривые титрования растворов различных кислот (0,1 моль/л, объем пробы 20 мл) раствором сильной щелочи (NaOH, 0,1 моль/л)

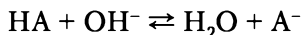
Верхняя кривая относится к любой сильной кислоте, например HCl; остальные кривые относятся к слабым кислотам с определенными значениями K_a

Обратите внимание на то, что величина и область скачка рН около точки эквивалентности зависят от силы кислоты.

Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием или наоборот представляет собой более сложный случай, поскольку в растворе устанавливается сложное равновесие с участием всех слабых электролитов: воды и слабой кислоты или слабого основания. В случае слабой кислоты НА состояние равновесия наступит тогда, когда концентрация ионов водорода будет удовлетворять одновременно двум равновесиям:

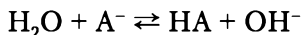


Фактически это означает, что ионы водорода, образованные при начальной диссоциации слабой кислоты НА, будут частично связываться в малодиссоциированные молекулы воды, и в точке эквивалентности при равенстве аналитических (суммарных) концентраций кислоты и щелочи концентрация водородных ионов будет несколько меньше, чем гидроксидных, т.е. рН будет больше семи. Суммарный процесс нейтрализации может быть описан стехиометрическим уравнением



которому отвечает константа равновесия $K = K_1 \cdot K_2 = K_a/K_w$.

Точно такое же равновесное состояние будет иметь место в системе, полученной в результате растворения в воде соли, образованной сильным основанием и кислотой HA:

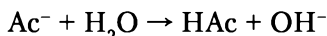


При этом анион A^- взаимодействует с ионами водорода, имеющимися в воде.

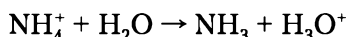
В общем случае процесс взаимодействия ионов соли с водой с образованием недиссоциированных молекул слабого электролита называется *гидролизом*. Обратите внимание на то, что одно и то же равновесное состояние системы может быть достигнуто с разных сторон: если исходить из кислоты и основания, то это нейтрализация, а если исходить из соли и воды, то это гидролиз.

Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой, то в растворе появляется заметная концентрация недиссоциированных молекул кислоты и, что очень важно, одновременно появляется такая же концентрация ионов OH^- , т.е. раствор становится щелочным. Равновесию в таком растворе отвечает константа гидролиза $K_h = K_w/K_a$, обратная вышеприведенной константе равновесия реакции нейтрализации. Чем меньше константа K_a , тем больше K_h и тем сильнее равновесие гидролиза сдвинуто вправо.

Гидролизу подвержены все соли, образованные с участием слабых электролитов. При гидролизе солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, создается щелочная среда. Например, в растворе ацетата натрия идет гидролиз ацетатного аниона (Ac^-):



Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4NO_3) создает кислую среду:



В целом при растворении солей в воде могут возникнуть следующие случаи:

- 1) соль сильного основания и сильной кислоты — гидролиз не идет;
- 2) соль сильного основания и слабой кислоты дает щелочную среду;
- 3) соль слабого основания и сильной кислоты дает кислую среду;
- 4) соль слабого основания и слабой кислоты гидролизует практически нацело.

На практике часто возникает необходимость расчета степени гидролиза, а также pH раствора соли, подвергшейся гидролизу.

- **Степенью гидролиза** называется отношение числа молей соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молей растворенной соли.

Если обозначить степень гидролиза через h (от англ. *hydrolysis*), то равновесные концентрации при гидролизе ацетата натрия составят

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-] = hC; \quad [\text{Ac}^-] = C(1 - h),$$

где C — аналитическая концентрация соли.



Для расчета степени гидролиза подставим в уравнение для K_h выражения для равновесных концентраций:

$$K_h = h^2 C / (1 - h).$$

Если степень гидролиза невелика, то $h \ll 1$. Тогда $h = (K_h/C)^{1/2}$.

Отсюда $[\text{OH}^-] = hC = (K_h \cdot C)^{1/2}$, а концентрация водородных ионов

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = (K_w K_a / C)^{1/2}.$$

Из полученных выражений очевидно, что степень гидролиза обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации соли, следовательно, можно отметить следующее свойство.

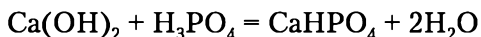
Чем более разбавлен раствор, тем глубже идет гидролиз.

Например, для 0,1 моль/л раствора NaAc степень гидролиза составит

$$h = [K_w K_a / C]^{1/2} = [10^{-14} / (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1)]^{1/2} = 0,7 \cdot 10^{-4} = 0,007\%.$$

Если этот раствор разбавить еще в 100 раз, то степень гидролиза увеличится в 10 раз и станет равна 0,07%, но при этом концентрация гидроксидных ионов $[\text{OH}^-] = hC$, конечно же, уменьшается.

В некоторых случаях степень гидролиза многозарядных катионов в разбавленных растворах оказывается настолько высокой, что образуются малорастворимые гидроксосоединения. Например, при разбавлении концентрированных растворов солей Vi^{3+} начинают выпадать в осадок продукты гидролиза — смесь основных солей, содержащих группы ViOH^{2+} или $\text{Vi}(\text{OH})^{2+}$, и гидратированного оксида $\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В случае многоосновных кислот из-за гидролиза часто осаждаются не средние, а кислые соли, например



Как избежать гидролиза, если возникает такая потребность? Прежде всего, руководствуясь принципом Ле Шателье, можно сместить равновесие гидролиза, добавляя кислоту или щелочь, т.е. вещество, образующееся в процессе гидролиза. Очевидно, что в случае солей слабых оснований надо подкислять раствор, а в случае солей слабых кислот — подщелачивать. Надо также помнить о влиянии температуры на гидролиз. Раз реакция гидролиза — это процесс, обратный нейтрализации, то, следовательно, гидролиз — реакция эндотермическая, а значит, константа гидролиза растет с повышением температуры, что приводит к увеличению степени гидролиза. В результате гидролиз в меньшей мере идет в холодных концентрированных растворах, чем в горячих и разбавленных.

Резюме

При рассмотрении свойств водных растворов важно понимать, что в любом водном растворе всегда присутствуют водородные и гидроксидные ионы. Водородный показатель pH — очень полезная и удобная характеристика раствора, указывающая на соотношение реальных концентраций этих ионов. Необходимо научиться за числами pH «видеть» кислотность или щелочность раствора. Водородный показатель необходим при обсуждении равновесия нейтрализация — гидролиз, которое определяет одно из важ-



нейших свойств раствора — реакцию среды. Любые растворы солей имеют реакцию среды, зачастую очень сильно отличную от нейтральной. Умение правильно и быстро качественно судить о реакции среды любого раствора — навык, совершенно необходимый не только химику, но и врачу, повару, парфюмеру.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Понятия «кислота» в разных теориях не тождественны друг другу. В чем состоит разница определения кислоты в протонной теории и в теории Льюиса?
2. Водородный показатель pH широко используется в самых разных областях. Например, pH здоровой кожи 5,5. Какова концентрация хлороводорода HCl в растворе, имеющем такой же pH? Если pH раствора равен 10, это кислый или щелочной раствор?
3. Что надо сделать, чтобы уменьшить степень гидролиза, — нагреть раствор или охладить его?

Аналитические задания

1. Объясните механизм смены окраски индикатора при изменении pH.
2. Сода образована слабой кислотой и сильным основанием. Определите реакцию среды раствора соды.

Задачи для самостоятельного решения

1. Раствор азотной кислоты имеет $\text{pH} = 3$. Найдите его молярность.
2. Если у вас сейчас не болит живот и разыгрался аппетит, то pH вашего желудочного сока около 0,9. Определите концентрацию ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) соляной кислоты в нем.
3. После купания в чистой реке pH поверхности вашей кожи равен 5,5. А чему равен ее pOH?
4. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ имеет $\text{pH} = 12$. Найдите его молярность и нормальность.
5. К 0,1 М раствору уксусной кислоты добавили HCl, доведя pH до 2. Рассчитайте концентрацию ацетатных ионов и молекул уксусной кислоты в растворе.



Глава 15

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Изучив материал, изложенный в главе 15, обучающийся должен:

знать

- типы обменных реакций в растворах: реакции с образованием осадков, газовым делением, комплексообразованием;
- что такое произведение растворимости;
- определение константы устойчивости и нестойкости комплексов;

уметь

- вычислять концентрации ионов соли по значению ПР;
- значения ПР из данных по растворимости солей;

владеть

- представлениями о влиянии комплексообразования на реакции обмена и растворимость веществ;
 - представлениями о конкуренции равновесий как движущей силе реакций обменного взаимодействия.
-

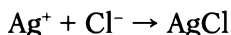
Все реакции, протекающие в водных растворах, сопряжены с тем, что реагирующие ионы или молекулы, сталкиваясь, передают друг другу какие то частицы. Если передаются протоны, то речь идет о кислотно-основных взаимодействиях, таких как реакции нейтрализации или гидролиза солей, рассмотренные в предыдущей главе. Электроны передаются в окислительно-восстановительных реакциях — им посвящена следующая глава. В этой же главе мы обсудим обменные процессы, в которых могут принимать участие любые ионы. Если мы смешаем разбавленные водные растворы двух солей, то часто между ними не будет происходить заметного взаимодействия. Например, о смеси разбавленных растворов солей NaCl и KNO_3 мы можем сказать, что в ней присутствуют независимые гидратированные ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , но не можем сказать, что она содержит определенные соли. В таких случаях нас интересует не столько равновесный состав растворов, сколько способы смещения обменных равновесий, направленные на то, чтобы выделить нужный продукт с максимальным выходом или избавиться от примесей. Эти смещения связаны с различными способами удаления продуктов из сферы реакции — за счет образования малорастворимых или летучих соединений или за счет комплексообразования.

15.1. Образование осадков. Произведение растворимости

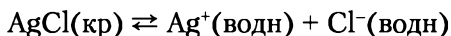
Если при проведении обменной реакции в растворе окажутся вместе катионы и анионы, образующие малорастворимое соединение, то мы можем ожидать, что из раствора выпадет осадок, равновесие сместится в сторону



его образования, и реакция пойдет «до конца». Такой характер носят реакции образования многих солей, например



Для того чтобы проверить, насколько точны наши заключения о количественном протекании подобных реакций, рассмотрим равновесие между малорастворимой солью и ее насыщенным раствором:



Константа этого равновесия имеет вид $K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Хлорид серебра образует самостоятельную твердую фазу, и его концентрация представляет собой постоянную величину и не входит в выражение для константы (см. параграф 12.4), которая получила название произведения растворимости (ПР).

-
- **Произведение растворимости** малорастворимого сильного электролита — это произведение концентраций катионов и анионов в насыщенном растворе. Концентрации катионов и анионов входят в произведение растворимости в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.
-

Например, ПР Ca(OH)_2 имеет вид $[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$, при 25°C оно равно $5,5 \cdot 10^{-6}$. Произведение растворимости, как и растворимость, зависит от температуры (подобно любой константе равновесия). В табл. 15.1 приведены наиболее употребительные произведения растворимости малорастворимых соединений.

Растворимость малорастворимых солей, т.е. концентрация насыщенного раствора соли $C_{\text{солн}}$, связана с произведением растворимости простым соотношением, форма которого, правда, зависит от соотношения зарядов катиона и аниона. В случае AgCl и любого электролита состава 1:1 растворимость, выраженная в молях на литр, просто равна концентрации катиона и аниона, т.е. корню квадратному из ПР:

$$C_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (\text{ПР})^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

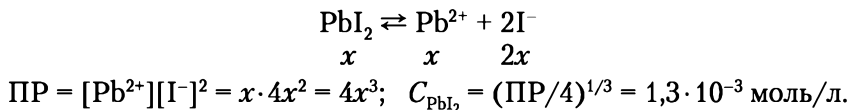
Таблица 15.1

Произведения растворимости малорастворимых соединений

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
AgCNS	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$
Ag_2S	$5,0 \cdot 10^{-51}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Cu(OH)_2	$2,1 \cdot 10^{-20}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH)_2	$8,0 \cdot 10^{-16}$	Pb(OH)_2	$5,0 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH)_3	$6,3 \cdot 10^{-38}$	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$



Для соли с иным соотношением зарядов катиона и аниона подобное соотношение нетрудно найти, исходя из уравнения диссоциации соли. Например, возьмем соль PbI_2 , $\text{ПР} = 8,1 \cdot 10^{-9}$. Обозначим растворимость (в моль/л) через x и запишем уравнение диссоциации и равновесные концентрации ионов под ним:



На равновесие между осадком и раствором, естественно, влияет присутствие одноименных ионов. Например, если к 1 л насыщенного раствора AgCl при 25°C прибавить 1 г NaCl ($\approx 0,02$ моль), то концентрация ионов хлора будет определяться этой добавкой: $[\text{Cl}^-] = 0,02$ моль/л, а концентрация ионов серебра и растворимость соли составят

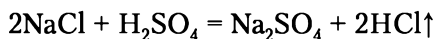
$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{AgCl}} = \text{ПР}/[\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}/2 \cdot 10^{-2} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

т.е. растворимость понизится примерно в 700 раз по сравнению с растворимостью в воде. Добавлением одноименных ионов часто пользуются для более полного выделения малорастворимого вещества.

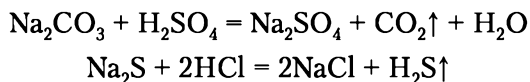
Если в растворе, из которого производится осаждение малорастворимой соли, присутствуют ионы, склонные к гидролизу (многозарядные катионы малого размера, анионы слабых кислот), то необходимо учитывать реальное состояние ионов и конкуренцию между осаждением соли и гидролизом, т.е. фактически совместно рассматривать два или несколько равновесий.

15.2. Реакции с газовойделением

Образование летучего соединения при реакции обмена приводит к выделению его из системы в виде газа и, соответственно, смещает положение равновесия в сторону образования этого соединения. Реакции с газовойделением весьма распространены, особенно в случае окислительно-восстановительных процессов, а среди обменных реакций к ним относятся процессы с образованием летучих кислот, например соляной:



Кроме соляной кислоты к распространенным летучим кислотам относятся другие галогеноводородные кислоты, азотная, сернистая, угольная, сероводородная, синильная, например:



Очевидно, что наиболее полному протеканию обмена с образованием летучих веществ будут способствовать повышение температуры раствора и удаление выделяющегося газа из системы. Наряду с этим, положение равновесия в таких реакциях зависит от кислотности среды, поскольку мы, получая аммиак или кислоты, имеем дело с реакциями переноса протона.



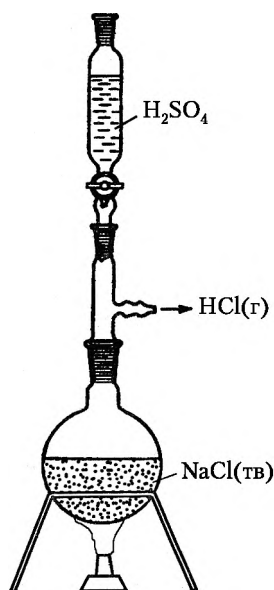
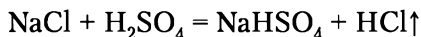


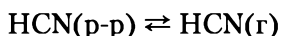
Рис. 15.1. Простейший лабораторный прибор для получения газообразного хлороводорода

Например, один из простых способов получения соляной кислоты заключается в действии серной кислоты на поваренную соль с последующим растворением в воде выделяющегося хлороводорода:



Это типичная реакция получения летучей кислоты при действии на ее соль другой нелетучей сильной кислоты. Важными условиями необратимого проведения процесса являются минимальное количество воды (берут концентрированную серную кислоту) и интенсивное удаление образующегося хлороводорода посредством нагревания реакционного сосуда (рис. 15.1).

В некоторых, практически очень важных случаях, газообразные соединения образуются при гидролизе солей. Эти соединения зачастую оказывают крайне негативное влияние на окружающую среду. Даже малый сдвиг равновесия диссоциации слабого электролита вследствие образования летучего соединения и выделения его из раствора приводит к усилению гидролиза. В частности, растворы ацетатов, сульфидов, цианидов всегда пахнут соответствующими кислотами. Действительно, в результате гидролиза, например, KCN возникает следующая система равновесий:

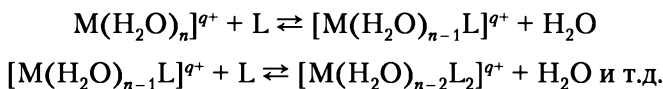


В результате при комнатной температуре концентрация HCN в газовой фазе даже над разбавленными растворами цианида калия оказывается примерно в 100 раз выше, чем предельно допустимая концентрация (ПДК) 0,3 мг/м³, безопасная для человека. Это означает, что работа с растворами цианидов, сульфидов, селенидов и других подобных солей, при гидролизе которых образуются летучие ядовитые вещества, требует специальных условий и большой осторожности. В то же время, ясное понимание происходящих процессов такого рода часто позволяет легко избежать их неприятных последствий. Например, повышением pH раствора можно подавить гидролиз цианидов.

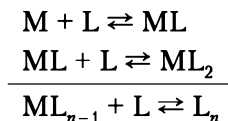
15.3. Комплексообразование.

Константы устойчивости и нестойкости комплексов

Мы уже встречались с образованием и строением комплексных соединений (см. гл. 3). Очевидно, что комплексообразование может существенным образом повлиять на обменные реакции с участием центрального иона комплекса и лигандов. В общем случае равновесия комплексообразования в водном растворе можно записать в виде



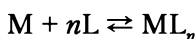
При сокращенном написании гидратные оболочки и заряды комплексов опускают, обозначая, например, $[M(H_2O)_6]^{2+}$ просто как М. Тогда ступенчатое комплексообразование запишется как



При чтении слева направо отдельные строки отражают реакции ступенчатого комплексообразования, которым отвечают константы равновесия

$$K_i = [ML_i]/[ML_{i-1}][L],$$

называемые ступенчатыми константами комплексообразования или *константами устойчивости* комплексов. Суммарный процесс



описывается с помощью полной константы устойчивости комплекса ML_n

$$K_{уст} = \prod_{i=1}^n K_i.$$

При чтении справа налево все наши реакции отражают диссоциацию соответствующих комплексов. Им отвечают *константы нестойкости* этих комплексов (ступенчатые или полные) вида

$$K_{нест} = [M][L]/[ML] \text{ и т.д.}$$

Очевидно, что константы устойчивости и нестойкости, относящиеся к одному и тому же равновесию, представляют собой величины, обратные друг другу:

$$K_{нест} = 1/K_{уст}.$$

Константы устойчивости некоторых комплексных ионов в водных растворах приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Константы устойчивости комплексных ионов в водных растворах

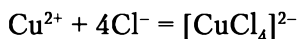
Равновесие комплексообразования	$K_{уст}$	Равновесие комплексообразования	$K_{уст}$
$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	$5,6 \cdot 10^{18}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$6,8 \cdot 10^{12}$
$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$	$Cu^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^6$
$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$7,7 \cdot 10^{36}$
$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$	$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{42}$
$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^4$	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	$2,9 \cdot 10^{42}$
$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3,3 \cdot 10^{32}$		



15.4. Реакции обмена и комплексообразование

Очевидно, что связывание ионов в комплексы должно влиять на равновесия в реакциях обмена. Например, если добавить к водному раствору CuSO_4 соляную кислоту или ее соль, мы могли бы ожидать, что будет получена смесь соответствующих ионов, так как в этой системе не образуются малорастворимые или летучие продукты. Однако опыт показывает, что при этом голубой цвет раствора сменяется зеленым, и это явно свидетельствует о получении какого-то нового соединения. Как известно, в нашей системе образуется комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Попробуем оценить условия, при которых реализуется практически полное связывание ионов меди в такой комплекс. Из вышеприведенной таблицы мы видим, что суммарному процессу комплексообразования



отвечает достаточно большая константа равновесия

$$K = [\text{CuCl}_4^{2-}] / [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4 = 4,0 \cdot 10^6.$$

Допустим, что мы исходим из 1 л подкисленного (чтобы подавить гидролиз) раствора CuSO_4 , имеющего концентрацию 0,1 моль/л, и хотим оценить количество NaCl , которое необходимо добавить к этому раствору, чтобы связать 99% ионов Cu^{2+} в комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Тогда равновесная концентрация комплекса составит $0,1 \cdot 0,99 = 0,099$ моль/л, а свободных ионов меди — $0,1 \cdot 0,01 = 0,001$ моль/л. Подставив эти концентрации в выражение для константы равновесия, мы получим $99/[\text{Cl}^-]^4 = 4,0 \cdot 10^6$. Отсюда находим, что требуемая равновесная концентрация ионов Cl^- должна быть около 0,7 моль/л. Если мы добавляем к раствору твердую поваренную соль, то можно считать, что объем раствора останется равным 1 л. Учитывая, что при этом в состав комплекса войдет $0,1 \cdot 4 = 0,4$ моля ионов Cl^- , находим, что всего к нашему исходному раствору надо добавить 1,1 моля ионов Cl^- или 64,35 г NaCl . Очевидно, что добавлением большего количества хлорида можно добиться еще более полного связывания ионов меди в комплекс.

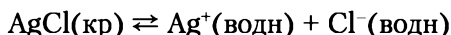
Этот пример показывает, что при рассмотрении реакций обмена в растворах необходимо учитывать возможность не только образования малорастворимых или летучих соединений, но и комплексов. Комплексообразование может быть использовано для направленного получения тех или иных продуктов или для удаления нежелательных компонентов из сферы реакции.

15.5. Растворимость и комплексообразование

Очевидно, что комплексообразование, связывая ионы в растворе, будет влиять на растворимость малорастворимых солей, точнее говоря, оба процесса — комплексообразование и осаждение — будут конкурировать друг с другом. Например, добавив достаточное количество раствора аммиака к осадку хлорида серебра, мы можем перевести серебро в растворимый комплекс:



Нетрудно видеть, что эта реакция представляет собой сумму уже известного нам процесса осаждения



равновесие в котором определяется произведением растворимости $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$, и комплексообразования



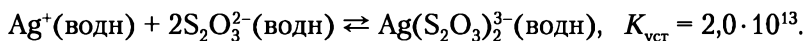
которому отвечает константа устойчивости $K_{\text{уст}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = 2,9 \cdot 10^7$. Нетрудно убедиться в том, что равновесию в нашей суммарной реакции соответствует константа, равная произведению $\text{ПР} \cdot K_{\text{уст}}$:

$$K = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]/[\text{NH}_3]^2 = 2,9 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, хлорид серебра растворим в присутствии аммиака гораздо больше, чем в воде без добавок.

Если же вместо AgCl мы возьмем еще менее растворимый AgI ($\text{ПР} = 8,3 \cdot 10^{-17}$), то окажется, что даже максимально возможные концентрации аммиака не приводят к заметному растворению AgI , так как произведение $\text{ПР} \cdot K_{\text{уст}} = 8,3 \cdot 10^{-17} \cdot 2,9 \cdot 10^7 = 2,4 \cdot 10^{-9}$ оказывается слишком мало и необходимо искать более сильный комплексообразователь.

Комплексообразование с участием ионов серебра имеет большое практическое значение в фотографии. Процесс фиксирования изображения на галогенсеребряных фотоматериалах как раз заключается в растворении галогенида серебра (хлорида, бромиды или иодида, в зависимости от типа материала) на незасвеченных участках. Для этой цели используется образование комплексов серебра уже не с аммиаком, а с еще более сильным комплексообразователем — ионом тиосульфата:



В присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ все галогениды серебра быстро и полно переходят в раствор в форме $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{водн})$.

Резюме

Произведение растворимости — весьма информативная величина, очень удобная при обсуждении свойств растворов сильных электролитов, но для активного использования ее необходимо:

- уверенно пользоваться всеми способами выражения концентраций;
- хорошо понимать, как соотносится аналитическая концентрация соли с концентрациями ее ионов;
- легко ориентироваться в направлениях смещения равновесий;
- помнить и понимать свойства константы равновесия.

Если у вас нет полной уверенности в понимании этих проблем, вернитесь еще раз к гл. 12 и 13.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Приготовили два раствора. В 1 л первого растворено по 0,01 моль NaCl и KBr , в 1 л второго растворено по 0,01 моль KCl и NaBr . Будут ли различаться свойства этих растворов?



2. Сульфат кальция CaSO_4 заметно растворим — в 1 л насыщенного раствора содержится 2 г соли, $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$, а концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равны. Как изменится концентрация ионов Ca^{2+} если к 1 л этого раствора добавить 1 моль хорошо растворимого Na_2SO_4 ?

Аналитические задания

1. Напишите всю цепочку равновесий, связывающих K_2S в растворе и H_2S над этим раствором. Используя принцип Ле Шателье, покажите, как будут смещаться все равновесия при добавлении к раствору кислоты или щелочи.

2. Объясните, по какой причине практически нерастворимый в воде хлорид серебра легко растворяется в растворе аммиака.

3. Произведения растворимости солей AgBr и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ практически одинаковы и равны $2 \cdot 10^{-13}$. Докажите, что концентрация ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgBr во много раз меньше, чем концентрация ионов Mg^{2+} в насыщенном растворе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите $\text{PP}(\text{CaCO}_3)$ при 20°C , если при этой температуре в 100 мл раствора содержится $6,5 \cdot 10^{-4}$ г соли.

2. Произведения растворимости хлорида, хромата и ортофосфата серебра при 20°C соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-10}$; $4,0 \cdot 10^{-12}$; $1,3 \cdot 10^{-20}$. Вычислите, для какой из солей молярная концентрация ионов серебра в насыщенном растворе наибольшая.

3. Сколько граммов хлорида натрия можно добавить к 1 л 0,001 М раствора AgNO_3 до появления осадка?

4. В растворе содержатся хлориды кальция и бария в равных молярных долях. Какой из ионов металлов первым начнет переходить в осадок при добавлении к раствору серной кислоты?



Глава 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Изучив материал, изложенный в главе 16, обучающийся должен:

знать

- определения понятий «окислитель» и «восстановитель»;
- о силе окислителей и восстановителей, стандартных восстановительных потенциалах; связи разности потенциалов и изменения энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций, влиянии рН и растворителя на продукты и направление реакций;

уметь

- определить окислитель и восстановитель в заданной реакции;
- написать уравнение возможной реакции между заданными окислителем и восстановителем;
- пользуясь таблицей восстановительных потенциалов, предложить окислитель для окисления заданного восстановителя и вычислить значение ΔE соответствующей реакции;

владеть

- способами составления уравнений окислительно-восстановительных реакций;
 - представлениями об электрохимических процессах.
-

Окислительно-восстановительные реакции уже рассматривались в гл. 9. Здесь мы остановимся на специфике окислительно-восстановительных реакций в растворах, а точнее, реакций с участием растворов, поскольку в этих процессах, как и в обменных реакциях, могут принимать участие и твердые вещества, и газы. Эти широко распространенные реакции имеют много общего с обменными процессами, в частности с реакциями переноса протонов, но разница заключается в том, что сопряженные пары окислителей и восстановителей обмениваются не ионами, способными к самостоятельному существованию в растворе, а электронами, слишком реакционноспособными, чтобы существовать в растворе в индивидуальном, пусть даже гидратированном, виде. Эта и другие интересные особенности приводят к необходимости специального рассмотрения окислительно-восстановительных реакций в растворах.

16.1. Окислители и восстановители

В качестве окислителей могут выступать любые вещества, содержащие элементы, способные понизить степень окисления, присоединив один или несколько электронов. Среди типичных окислителей:

1) простые вещества, образованные *p*-элементами, — активные неметаллы, атомы которых имеют достаточно большую электроотрицательность



и способны восстанавливаться до соответствующих простых анионов. К таким веществам относятся, в частности, галогены и кислород;

2) анионы кислородсодержащих кислот, образованных *p*- и *d*-элементами в высоких степенях окисления: NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- и др. При восстановлении они могут переходить либо в другие кислородсодержащие анионы (например, NO_2^- , SO_3^{2-} , ClO_3^-), либо в простые вещества (азот, сера, хлор), одноатомные анионы (S^{2-} , Cl^-) или даже в катионы (Cr^{3+} , Mn^{2+});

3) катионы *p*- и *d*-элементов (например, Tl^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}), способные перейти в катионы с меньшим зарядом (Tl^+ , Fe^{2+} , Co^{2+}) или восстановиться до простого вещества — соответствующего металла.

В составе окислителя имеется атом с высоким эффективным зарядом, стремящийся приобрести дополнительную электронную плотность для заполнения вакантных валентных орбиталей, что приводит к восстановлению окислителя.

Типичные восстановители обладают одним или несколькими относительно слабо связанными электронами. Среди них:

1) водород и металлы;

2) одноатомные анионы (например, I^- , S^{2-});

3) многоатомные анионы, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления (например, NO_2^- , SO_3^{2-});

4) катионы *p*- и *d*-элементов, способные перейти в катионы с большим зарядом (например, Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+).

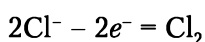
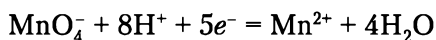
В составе восстановителя имеется атом с низким эффективным зарядом, стремящийся отдать излишнюю электронную плотность, что приводит к окислению восстановителя.

Вы, конечно, понимаете, что перечисленные случаи далеко не исчерпывают огромное разнообразие окислителей и восстановителей, с многочисленными примерами которых и с их реакциями мы будем встречаться в дальнейшем тексте книги.

16.2. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Подбор стехиометрических коэффициентов при написании окислительно-восстановительных реакций основан на равенстве числа электронов, отдаваемых восстановителем и получаемых окислителем. В простых случаях коэффициенты нетрудно подсчитать в уме, а для более сложных случаев можно рекомендовать процедуру, состоящую из нескольких стадий, которую мы рассмотрим на примере реакции лабораторного получения хлора окислением хлороводорода HCl перманганатом калия KMnO_4 , который при этом восстанавливается до иона Mn^{2+} (водн).

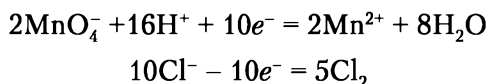
1. Выписываем в ионной форме уравнения полуреакций восстановления окислителя и окисления восстановителя. Если в полуреакции принимают участие молекулы воды, водородные или гидроксидные ионы, то они записываются в явном виде:



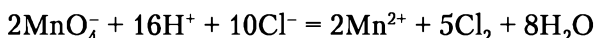
2. Умножаем каждое уравнение полуреакции на минимальный множитель, уравнивающий число электронов в обеих полуреакциях. В нашем



примере уравнение первой полуреакции надо умножить на 2, а второй — на 5:



3. Складываем оба уравнения и получаем уравнение реакции в ионной форме:



В полученном суммарном уравнении правая часть должна быть равна левой, включая сумму зарядов ионов (+4 в нашем примере).

16.3. Направление окислительно-восстановительных реакций

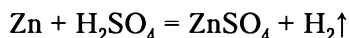
В окислительно-восстановительном процессе принимают участие две пары сопряженных окислителей и восстановителей:



Так, в приведенном выше примере участвовали пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и Cl^-/Cl .

В каждой системе типа (16.1) присутствуют два конкурирующих окислителя Ок_1 и Ок_2 , стремящихся приобрести электроны, и два конкурирующих восстановителя Восст_1 и Восст_2 , стремящихся их отдать. Эти два стремления фактически отражают относительную силу окислителя и восстановителя. Если использовать популярную аналогию между течением жидкости и электрическим током, то можно сказать, что наиболее высокий «уровень» электронов будет у наиболее сильного восстановителя, а самый низкий — у самого сильного окислителя. При реакции происходит переход электронов от более сильного восстановителя (Восст_2) к более сильному окислителю (Ок_1), подобно перемещению жидкости в сообщающихся сосудах. Этот переход может быть непосредственным — при столкновении таких частиц, но можно так организовать окислительно-восстановительный процесс, чтобы сопряженные пары окислителей и восстановителей были разделены пространственно и электроны переходили от восстановителя к окислителю через проводник электричества, скажем металлическую проволоку или раствор электролита. Тогда параметры соответствующей электрической цепи, содержащие информацию об энергетике окислительно-восстановительного процесса, могут быть легко измерены.

Например, реакцию растворения цинка в серной кислоте



можно провести не в пробирке, а в установке, изображенной на рис. 16.1. В левом стакане пластина из металлического цинка опущена в раствор соли цинка, это — цинковый электрод. Для стандартизации измерений возьмем концентрацию соли цинка, равную $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а внешние условия — температуру и давление — стандартными (298 К и 101 кПа).

Водородный электрод, помещенный в правый стакан, устроен немного сложнее: газообразный водород под стандартным давлением подается на



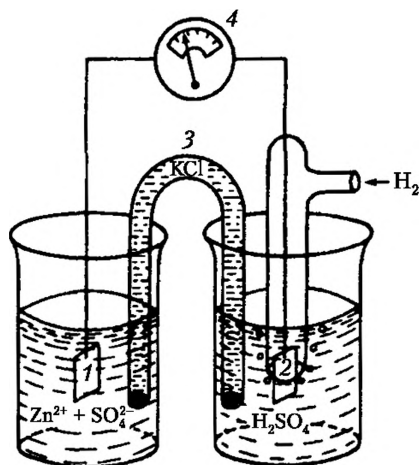


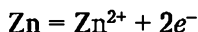
Рис. 16.1. Гальванический элемент:

1 — цинковый электрод, 2 — водородный электрод; 3 — электролитический ключ; 4 — вольтметр

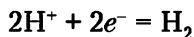
пластину из черненой платины, которая обеспечивает проводимость между внешней цепью и раствором, а также катализирует гетерогенный процесс окисления водорода и восстановления водородных ионов. Эта пластина погружена в раствор серной кислоты со стандартной концентрацией водородных ионов $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\text{pH} = 0$). Между растворами помещена U-образная стеклянная трубка, закрытая с торцов пористыми пластинами и заполненная раствором сильного электролита (скажем, KCl), обеспечивающим проводимость, — электролитический ключ.

Два электрода вместе с электролитическим ключом составляют гальванический элемент — химический источник тока, способный преобразовать энергию химической реакции в электрическую.

Если соединить цинковую и платиновую пластины металлической проволокой, то по замкнутой цепи электроны от восстановителя (цинка) будут переходить к окислителю (ионам водорода). При такой постановке опыта суммарная окислительно-восстановительная реакция окажется разделенной на две *полуреакции*, в каждой из которых участвует одна сопряженная пара окислитель/восстановитель. В стакане с цинковым электродом пойдет растворение (окисление) цинка



а отданные цинком электроны примут участие в восстановлении протонов на водородном электроде:



Металлический цинк окажется заряженным отрицательно по отношению к раствору, а платиновая пластина — положительно, таким образом, цинковый электрод будет катодом в нашем гальваническом элементе, а водородный — анодом. Элемент будет давать ток до тех пор, пока идет окислительно-восстановительная реакция, т.е. пока не растворится весь цинк или не израсходуется кислота.

Разность потенциалов между электродами несет в себе информацию об относительной силе окислителей и восстановителей, участвующих в реак-

ции, т.е. о движущей силе реакции. Эта величина будет строго воспроизводимой, если разность потенциалов элемента — его электродвижущая сила (ЭДС) измеряется при стандартных условиях, не изменяющихся во времени, т.е. без расходования реагентов — при нулевом токе в цепи. Этого можно добиться компенсационным методом, подавая навстречу ЭДС элемента равное напряжение от внешнего источника тока, как показано на рис. 16.2.

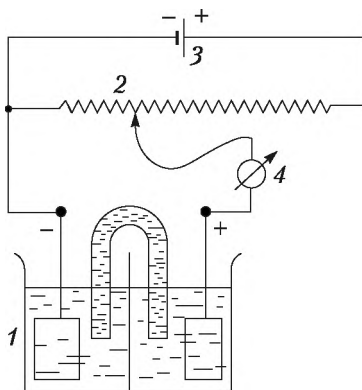


Рис. 16.2. Компенсационный метод измерения ЭДС гальванического элемента:

1 — гальванический элемент; 2 — переменное сопротивление;
3 — источник компенсационного тока; 4 — гальванометр

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, которую принято обозначать ΔE^0 , нетрудно рассчитать максимальную полезную работу тока, которую можно получить при переносе n молей электронов от восстановителя к окислителю за счет окислительно-восстановительной реакции:

$$A = N_0 n \Delta E^0,$$

где N_0 — число Авогадро.

Напомним, что максимальная полезная работа, совершаемая химической реакцией в стандартных условиях, равна стандартному изменению энергии Гиббса (см. гл. 11). Отсюда

$$nF\Delta E^0 = -\Delta G^0 \text{ (Дж)},$$

где F — число Фарадея, равное 96 490 Кл (здесь ΔG выражено в джоулях и ΔE^0 в вольтах) и имеющее смысл масштабного множителя.

Очевидно также, что для любых, не обязательно стандартных, условий

$$nF\Delta E = -\Delta G.$$

Это выражение позволяет прибавить критерий $\Delta E > 0$ (и, в частности, $\Delta E^0 > 0$) для окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов к общему термодинамическому критерию возможности самопроизвольного протекания химической реакции $\Delta G < 0$. Новый критерий очень удобен тем, что величины ΔE^0 достаточно легко и точно можно измерить на опыте для тех систем, для которых можно реализовать гальванические элементы.

В качестве примера приведем элемент Даниэля — Якоби (рис. 16.3), состоящий из знакомых нам цинкового (металлический цинк, погруженный

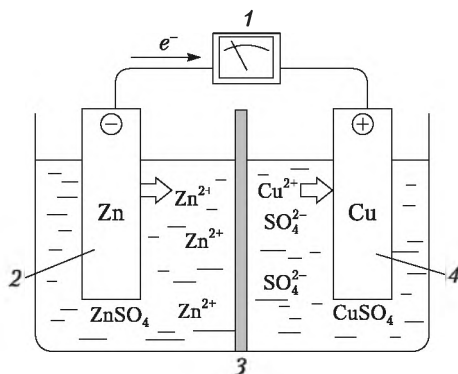
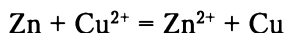


Рис. 16.3. Гальванический элемент Даниэля – Якоби:

1 — высокоомный вольтметр; 2 — цинковый катод; 3 — пористая перегородка; 4 — медный анод в раствор ZnSO_4) и медного (медь в растворе CuSO_4) электродов. Суммарная самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция



характеризуется положительной величиной $\Delta E^0 = 1,10 \text{ В}$.

16.4. Сила окислителей и восстановителей. Стандартные восстановительные потенциалы

Описанный выше способ позволяет получить разности потенциалов электродов, из которых можно на опыте составить гальванический элемент, но нельзя измерить потенциалы отдельных электродов, характеризующие окислительную способность окислителей и восстановительную способность восстановителей.

Для преодоления этого затруднения было решено условно принять за нуль потенциал стандартного водородного электрода, а стандартную разность потенциалов любого другого электрода и водородного принять за стандартный потенциал этого электрода.

Обратите внимание на то, что стандартные условия требуют, чтобы концентрации всех веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции в растворе, были бы равны 1 моль/л, включая и концентрацию водородных ионов, т.е. в стандартных условиях $\text{pH} = 0$.

За меру окислительной способности окислителя принят его стандартный восстановительный потенциал по отношению к стандартному водородному электроду.

В табл. 16.1 приведены значения некоторых стандартных восстановительных потенциалов, более подробные таблицы можно найти практически в любом физико-химическом справочнике.

Положительный знак потенциала для определенной сопряженной пары говорит о том, что в нее входит окислитель, более сильный, чем водородный ион, а отрицательный — что в нее входит восстановитель, более сильный, чем водород. В частности, из таблицы стандартных потенциалов оче-



Стандартные восстановительные потенциалы

Полуреакция	E^0 , В	Полуреакция	E^0 , В
$\text{Li}^+(\text{водн}) + e^- = \text{Li}(\text{тв})$	-3,04	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{водн}) + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{водн})$	0,36
$\text{K}^+(\text{водн}) + e^- = \text{K}(\text{тв})$	-2,92	$\text{I}_2(\text{тв}) + 2e^- = 2\text{I}^-(\text{водн})$	0,54
$\text{Mg}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Mg}(\text{тв})$	-2,38	$\text{O}_2(\text{газ}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{водн})$	0,68
$\text{Y}^{3+}(\text{водн}) + 3e^- = \text{Y}(\text{тв})$	-2,37	$\text{Fe}^{3+}(\text{водн}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{водн})$	0,77
$\text{Sc}^{3+}(\text{водн}) + 3e^- = \text{Sc}(\text{тв})$	-2,08	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = 2\text{Hg}(\text{тв})$	0,79
$\text{Al}^{3+}(\text{водн}) + 3e^- = \text{Al}(\text{тв})$	-1,66	$\text{Ag}^+(\text{водн}) + e^- = \text{Ag}(\text{тв})$	0,80
$\text{Cr}^{3+}(\text{водн}) + 3e^- = \text{Cr}(\text{тв})$	-0,91	$2\text{NO}_3^-(\text{водн}) + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{водн}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{B}(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,87	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Hg}(\text{тв})$	0,85
$\text{Zn}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Zn}(\text{тв})$	-0,76	$\text{NO}_3^-(\text{водн}) + 2e^- = \text{HNO}_2(\text{водн}) + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Fe}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Fe}(\text{тв})$	-0,44	$\text{NO}_3^-(\text{водн}) + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO}(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Cd}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Cd}(\text{тв})$	-0,40	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-(\text{водн})$	1,07
$\text{Tl}^+(\text{водн}) + e^- = \text{Tl}(\text{тв})$	-0,34	$\text{O}_2(\text{газ}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Co}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Co}(\text{тв})$	-0,28	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{водн}) + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+}(\text{водн}) + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Ni}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Ni}(\text{тв})$	-0,25	$\text{Cl}_2(\text{газ}) + 2e^- = 2\text{Cl}^-(\text{водн})$	1,36
$\text{Sn}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Sn}(\text{тв})$	-0,14	$\text{HClO}(\text{водн}) + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^-(\text{водн}) + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{Pb}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Pb}(\text{тв})$	-0,13	$\text{Au}^{3+}(\text{водн}) + 3e^- = \text{Au}(\text{тв})$	1,50
$2\text{H}^+(\text{водн}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{газ})$	0,00	$\text{MnO}_4^- (\text{водн}) + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+}(\text{водн}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{S}(\text{тв}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}(\text{газ})$	0,14	$\text{Ce}^{4+}(\text{водн}) + e^- = \text{Ce}^{3+}(\text{водн})$	1,61
$\text{Sn}^{4+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Sn}^{2+}(\text{водн})$	0,15	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{водн}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{SO}_4^{2-}(\text{водн}) + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{водн}) + \text{H}_2\text{O}$	0,17	$\text{O}_3(\text{газ}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{AgCl}(\text{тв}) + e^- = \text{Ag}(\text{тв}) + \text{Cl}^-(\text{водн})$	0,22	$\text{F}_2(\text{газ}) + 2e^- = 2\text{F}^-(\text{водн})$	2,87
$\text{Cu}^{2+}(\text{водн}) + 2e^- = \text{Cu}(\text{тв})$	0,34		



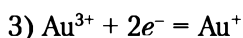
видно, что газообразный фтор, характеризуемый максимальным потенциалом 2,87 В, — самый сильный окислитель из перечисленных веществ, а металлический литий, имеющий минимальный потенциал –3,04 В, — самый сильный восстановитель.

Вы, вероятно, обратили внимание на то, что практически реализовать соответствующий гальванический элемент можно далеко не для всех полуреакций. В таких случаях интересующий нас потенциал можно вычислить по потенциалам других полуреакций, из комбинации которых можно составить искомую, но при этом надо иметь в виду, что потенциалы полуреакций нельзя складывать, поэтому комбинировать приходится изменения энергии Гиббса.

Например, пусть нам известны потенциалы



а нас интересует потенциал полуреакции



Последняя полуреакция представляет собой разность двух первых, следовательно, ей отвечает изменение свободной энергии, равное разности свободных энергий двух первых полуреакций

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$

или

$$n_3 FE_3^0 = n_1 FE_1^0 - n_2 FE_2^0.$$

Отсюда

$$E_3^0 = (n_1 E_1^0 - n_2 E_2^0) / n_3 = (3 \cdot 1,50 - 1,68) / 2 = 1,41 \text{ В}.$$

Таким способом можно рассчитать потенциал любой полуреакции, представляющей собой комбинацию других полуреакций.

Водородные или гидроксидные ионы часто принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях, и в этих случаях разность восстановительных потенциалов зависит от концентрации этих ионов. Из таблицы стандартных потенциалов очевидно, что если водородные ионы принимают участие в реакции, то они входят в состав окисленной формы.

В тех случаях, когда ионы водорода или гидроксида принимают участие в полуреакции, ее потенциал увеличивается с подкислением (уменьшением pH) и уменьшается с подщелачиванием (увеличением pH). Если ионы H^+ или OH^- не входят в уравнение полуреакции, ее потенциал не зависит от pH.

Например, потенциал полуреакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ в сильноокислой среде (при $\text{pH} < 7$) будет больше, чем $E^0 = 1,33 \text{ В}$, и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ будет окислять хлоридные ионы до хлора, потенциал которого $E^0 = 1,36 \text{ В}$ не зависит от кислотности среды.

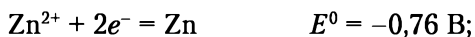


16.5. Продукты окислительно-восстановительных реакций

Предсказание продуктов окислительно-восстановительных реакций — это довольно сложная проблема, решение которой начинается с определения продуктов, термодинамически устойчивых в данной системе. Таблица стандартных восстановительных потенциалов позволяет легко определить, в каком направлении термодинамически возможна окислительно-восстановительная реакция при условиях, близких к стандартным.

Реакция должна самопроизвольно пойти в том направлении, для которого разность потенциалов ΔE^0 положительна. Окислителем в реакции будет окислитель с большим потенциалом, а восстановителем — восстановитель с меньшим потенциалом.

Например, в упомянутом выше элементе Даниэля — Якоби взаимодействуют две сопряженные пары:



Вторая пара имеет больший потенциал, следовательно, присутствующий в ней окислитель Cu^{2+} будет играть роль окислителя в суммарном процессе, восстановителем же в нем будет Zn — восстановитель из сопряженной пары с меньшим потенциалом. Каждую полуреакцию в таблицах стандартных восстановительных потенциалов принято записывать как полуреакцию восстановления окисленной формы, следовательно, в суммарном процессе полуреакция восстановления окислителя пойдет в прямом направлении, а полуреакция окисления восстановителя — в обратном. Соответственно, разность потенциалов для суммарного процесса получается вычитанием потенциала полуреакции с участием восстановителя из потенциала полуреакции с участием окислителя.

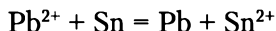
Для окислительно-восстановительной реакции в элементе Даниэля — Якоби эта разность $0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$ положительна и равна приведенному выше экспериментальному значению.

По мере протекания окислительно-восстановительной реакции исходные вещества будут расходоваться, а продукты накапливаться, если они естественным путем (например, за счет осаждения или улетучивания) или искусственно не будут удаляться из сферы реакции. При этом восстановительный потенциал окислителя будет уменьшаться, а потенциал восстановителя — увеличиваться, пока они не сравняются и не будет достигнуто состояние равновесия.

Таким образом, при протекании окислительно-восстановительной реакции система приближается к состоянию равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta E = 0$. Эта ситуация уже рассмотрена в гл. 12 для любых химических процессов, включая, естественно, и окислительно-восстановительные реакции. Здесь остается лишь добавить, что практический критерий возможности самопроизвольного протекания реакции $\Delta G_{298}^0 < -50 \text{ кДж}$ преобразуется в $\Delta E^0 > 0,5 \text{ В}$. Соответственно, окислительно-восстановительная реакция между сопряженными парами, имеющими близкие значения E^0 , не может



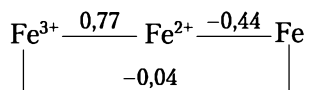
пройти «до конца» — до полного израсходования исходных веществ. Например, для реакции



$\Delta E^0 = 0,01 \text{ В}$ ($\Delta G_{298}^0 \approx -4 \text{ кДж}$), и, очевидно равновесие установится при соизмеримых концентрациях ионов свинца и олова в растворе.

Остановимся теперь на достаточно распространенном случае, при котором окислитель или восстановитель (или тот и другой) имеют несколько последовательных продуктов восстановления или окисления соответственно. В подобных случаях возникает вопрос, на какой стадии остановится окислительно-восстановительный процесс. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Окислитель — Fe^{3+} , восстановитель — H_2SO_3 , условия стандартные. В принципе, окислитель может восстановиться до Fe^{2+} или Fe в соответствии со схемой, в которой над соединительными линиями приведены значения соответствующих стандартных потенциалов в вольтах (такая схема носит название схемы Латимера).

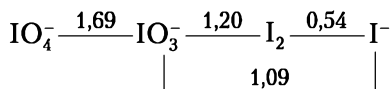


Восстановитель же может быть окислен только до H_2SO_4 :



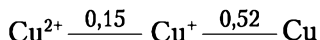
Очевидно, что сернистая кислота может восстановить Fe^{3+} лишь до Fe^{2+} не только в стандартных условиях, но и при любом разумном соотношении концентраций реагентов. Чтобы восстановить Fe^{3+} до Fe , нужен очень сильный восстановитель с потенциалом ниже $-0,44 \text{ В}$.

Возьмем теперь восстановитель, который может быть последовательно окислен до нескольких продуктов, например ион I^- . Схема стандартных потенциалов иода в кислом растворе следующая:



и мы собираемся двигаться по ней справа налево. Прямое сопоставление потенциалов показывает, что, скажем, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0 = 1,33 \text{ В}$) может окислить I^- до IO_3^- , но не до IO_4^- , а Br_2 ($E^0 = 1,07 \text{ В}$) — только до I_2 . Однако, если Br_2 взят в большом избытке, то ввиду близости потенциалов Br^-/Br_2 и IO_3^-/I^- возможно частичное окисление I^- до IO_3^- .

Частным случаем окислительно-восстановительной реакции является окислительно-восстановительное диспропорционирование. Вопрос о его возможности, естественно, также решается на основании сравнения соответствующих потенциалов. Например, последовательное восстановление Cu^{2+} до металлической меди можно изобразить схемой



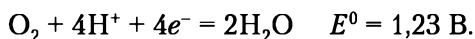
Возможно ли диспропорционирование Cu^+ по реакции $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ в растворе, содержащем оба иона меди в концентрации 1 моль/л и находящемся в контакте с осадком металлической меди? Как окислитель Cu^+ ($\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$) имеет потенциал 0,52 В, а как восстановитель ($\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$) — 0,15 В, следовательно, ΔE^0 процесса диспропорционирования больше нуля ($0,52 - 0,15 = 0,37$ В). Этот процесс термодинамически возможен, и, действительно, ионы Cu^+ неустойчивы в водных растворах.

В общем случае диспропорционирование промежуточной формы возможно, если потенциал ее восстановления больше, чем потенциал окисления.

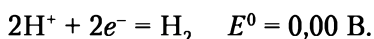
В этом параграфе мы рассмотрели термодинамический подход к определению наиболее вероятных продуктов окислительно-восстановительных реакций, но не касались вопроса об их кинетике. Общие соображения в этом отношении сводятся к тому, что быстрее идут гомогенные реакции в растворе, а медленными стадиями могут оказаться образование или разрушение твердой фазы или молекул газа. Зачастую образование тех или иных продуктов в реальных условиях будет определяться скоростью осаждения твердых продуктов или улетучивания газообразных. Ярким примером влияния кинетических факторов на состав образующихся продуктов служат реакции азотной кислоты с металлами (см. параграф 23.5).

16.6. Участие растворителя в окислительно-восстановительной реакции

В определенных случаях реагенты и продукты реакции могут вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие с растворителем, в частности окислять или восстанавливать воду. Так, под действием достаточно сильного окислителя вода может быть окислена до кислорода в соответствии с полуреакцией



Сильные восстановители, напротив, могут восстановить воду до водорода в соответствии с полуреакцией



Оба эти потенциала уменьшаются с ростом pH, как показано на рис. 16.4.

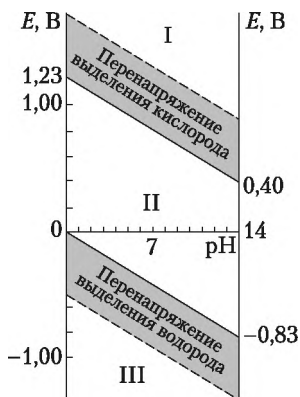


Рис. 16.4. Зависимость потенциалов окисления и восстановления воды от pH

Очевидно, что с точки зрения термодинамики все восстановители, имеющие потенциалы ниже потенциала восстановления воды, могут вытеснять водород из водных растворов. Практически из-за кинетических затруднений выделения молекулярного водорода граница восстановительной устойчивости воды на несколько десятых вольты меньше нуля. Эта дополнительная разность потенциалов, называемая *перенапряжением* выделения водорода, определяется механизмом реакции и зависит, в частности, от природы восстановителя и характера его поверхности. Например, перенапряжение выделения водорода на черненой платине, катализирующей этот процесс, равно нулю, а на ртутном электроде составляет около 0,8 В. На рис. 16.4 пунктирной линией показан средний эффективный потенциал выделения водорода с учетом перенапряжения в 0,5 В. Практически это означает, например, что большинство металлов реагирует с кислотами с выделением водорода, а наиболее активные — щелочные, щелочноземельные, лантаноиды и актиноиды — с водой и даже со щелочными растворами.

Средняя граница практической устойчивости окислителей в водных растворах (пунктирная линия на рис. 16.4) также превышает линию потенциала окисления воды примерно на 0,5 В — среднее значение перенапряжения выделения кислорода.

Таким образом, область между пунктирными линиями приблизительно 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. Отметим, что в отдельных случаях эти процессы идут довольно медленно, благодаря чему, например, при обычных условиях устойчивы в течении продолжительного времени водные растворы KMnO_4 [$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$] или солей церия(IV) [$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ В}$].

16.7. Электрохимические процессы

Переход электронов от восстановителя к окислителю является неотъемлемым атрибутом окислительно-восстановительных реакций, поэтому электрический ток может быть использован в них как реагент. При этом отрицательный полюс источника тока (катод) служит восстановителем, а положительный (анод) — окислителем. Электрический ток может также выступать в качестве продукта реакции, в этом случае мы имеем дело с химическими источниками тока.

Область химии, которая устанавливает закономерности взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений, носит название *электрохимии*.

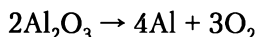
Прикладная роль электрохимии исключительно велика; электрохимические процессы лежат в основе крупнотоннажных производств и очистки многих веществ, а также в основе целого ряда специфических технологий. Остановимся кратко на некоторых из них.

Получение металлов и других простых веществ из природного или вторичного сырья. Активные электроположительные металлы — алюминий, щелочные и щелочноземельные (литий, натрий, магний, кальций и др.) получают из их солей или оксидов электролизом — разложением под действием электрического тока. Электролиз нельзя проводить в водных раство-



рах, так как водород восстанавливается легче, чем эти металлы, и именно он будет выделяться на катоде. Поэтому весь производимый промышленностью алюминий получают из расплава, причем электролизу подвергается раствор Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

Схема промышленной установки для получения алюминия показана на рис. 16.5. Алюминий восстанавливается на стальном катоде, а на аноде, изготовленном из графита, выделяется кислород:



Очищенный боксит (Al_2O_3) смешивают с криолитом (Na_3AlF_6) для снижения температуры плавления. Расплав (1), содержащий алюминий, восстанавливается на стальном катоде (2) с образованием расплавленного алюминия (3). На графитовом аноде (4) образуется кислород, который медленно реагирует с материалом анода, окисляя его до CO_2 , что постепенно разрушает анод.

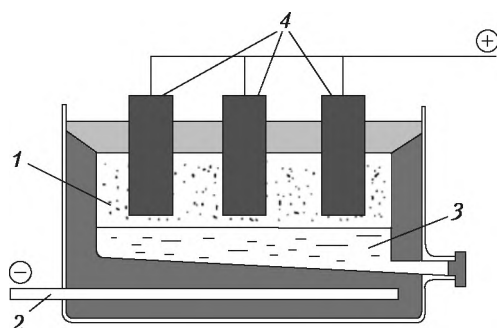
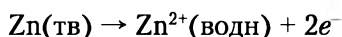


Рис. 16.5. Промышленное получение алюминия электролизом

Для получения щелочных и щелочноземельных металлов электролизу, как правило, подвергаются хлориды этих металлов, поэтому одновременно в качестве целевого продукта получают и газообразный хлор, который в огромных количествах потребляется химической промышленностью для производства пестицидов, поливинилхлорида (конструкционный пластик) и других продуктов (см. параграф 38.4). Очень чистый водород, как и кислород, получают электролизом воды, в которую для повышения электрической проводимости обычно добавляют серную кислоту или щелочь.

Химические источники тока. К ним относятся гальванические, или так называемые первичные, элементы, теряющие работоспособность после разряда, аккумуляторы или вторичные элементы, которые после разряда можно многократно заряжать снова, а также топливные элементы, в которых на нерасходуемых электродах идет реакция между окислителем и восстановителем, поступающими извне.

Примером *первичного элемента* может служить широко распространенные в быту «батарейки» — сухие элементы Лекланше. Их устройство показано схематически на рис. 16.6. Цинковый корпус элемента служит в нем анодом, а катод представляет собой графитовый стержень, помещенный во влажную пасту, содержащую MnO_2 , NH_4Cl и ZnCl_2 . На аноде происходит окисление цинка:



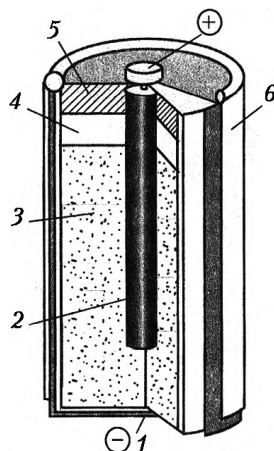
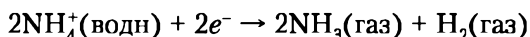


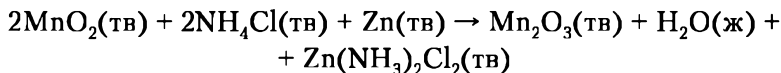
Рис. 16.6. Разрез элемента Лекланше:

1 — цинковая оболочка, служащая анодом; 2 — графитовый стержень, служащий катодом;
3 — паста, содержащая MnO_2 , NH_4Cl и ZnCl_2 ; 4 — песчаная прослойка; 5 — слой парафина;
6 — бумажная оболочка

а на катоде — восстановление аммиака



причем газообразные продукты восстановления связываются диоксидом марганца и ионами цинка и хлора. Суммарной реакции



отвечает разность потенциалов 1,5 В.

Примером *вторичных элементов* являются широко распространенные свинцовые автомобильные аккумуляторные батареи. Устройство свинцового (или кислотного) аккумулятора показано на рис. 16.7.

В раствор электролита — разбавленной серной кислоты — помещены электроды двух типов: анод из пористого свинца (восстановитель) и катод

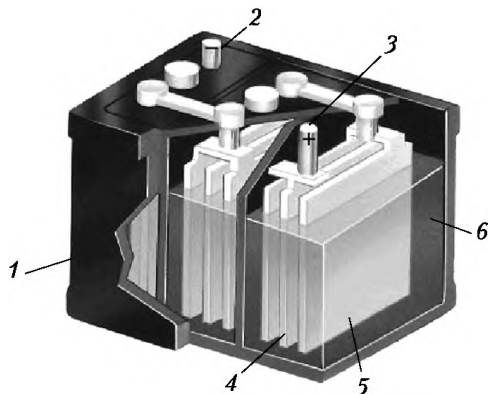
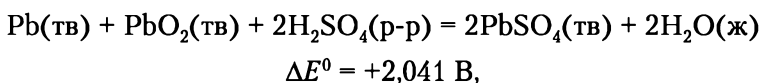


Рис. 16.7. Свинцовый аккумулятор:

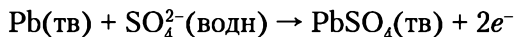
1 — пластмассовый корпус; 2 — анод; 3 — катод; 4 — анодная пластина — свинцовая решетка, заполненная пористым свинцом; 5 — катодная пластина — свинцовая решетка, заполненная PbO_2 ; 6 — электролит — раствор серной кислоты



из спрессованного нерастворимого оксида свинца(IV) (окислитель). Заряженный аккумулятор дает ток за счет термодинамически выгодного окислительно-восстановительного процесса



при котором на аноде происходит окисление свинца:



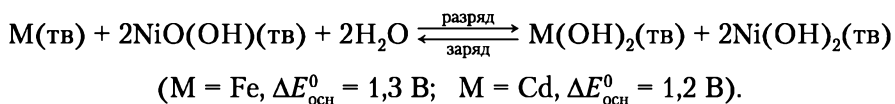
а на катоде — восстановление диоксида свинца:



При зарядке аккумулятора эти же процессы идут в противоположном направлении — справа налево за счет пропускания постоянного тока от внешнего источника, отрицательный полюс которого присоединяется к аноду, а положительный — к катоду. Несмотря на относительно большую массу свинцовые аккумуляторные батареи остаются практически незаменимыми стартерными источниками тока, обеспечивающими относительно постоянное напряжение в 2 В на одну ячейку и выдерживающими высокие, порядка сотен ампер, токи разряда.

Обычно автомобильная аккумуляторная батарея состоит из шести последовательно соединенных ячеек и в заряженном состоянии дает напряжение 12 В.

Щелочные аккумуляторы имеют более высокую удельную энергию (в расчете на единицу массы батареи), чем кислотные. Наиболее распространены железо-никелевый и кадмий-никелевый аккумуляторы, в которых электролитом служит водный раствор сильной щелочи. Суммарная реакция, протекающая в них, описывается уравнением



Топливные элементы особо привлекательны тем, что они превращают энергию химической реакции в электрическую непосредственно, без промежуточного преобразования в механическую, в отличие от обычных электростанций, получающих энергию за счет сгорания твердого, жидкого или газообразного топлива, что всегда сопряжено со снижением коэффициента полезного действия и образованием экологически вредных продуктов сгорания. В то же время, в отличие от гальванических элементов или аккумуляторов, топливные элементы не связаны с ограниченным количеством энергии, запасенной внутри них. Окислителем в топливных элементах служит кислород (или воздух), а восстановителем (топливом) — водород или другие горючие газы или жидкости, подаваемые извне.

Схема наиболее известного топливного элемента — водородно-кислородного — показана на рис. 16.8.

В нем газообразный водород направляется на анод, а кислород — на катод. Внутри элемента, наполненного концентрированным раствором КОН, идут следующие реакции.

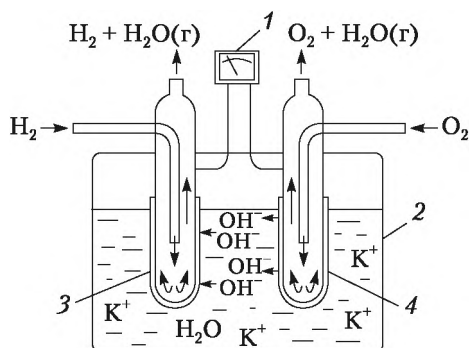


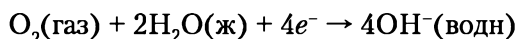
Рис. 16.8. Водородно-кислородный топливный элемент:

1 — вольтметр; 2 — контейнер; 3 — анод; 4 — катод

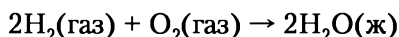
Окисление водорода — на аноде



Восстановление кислорода — на катоде:



Если мы вернемся к рис. 16.4, то без труда определим, что суммарной реакции



при $\text{pH} = 14$ отвечает разность потенциалов $\Delta E = 0,40 - (-0,83) = 1,23$ В. Реально при рабочей температуре около 100°C такие элементы обеспечивают разность потенциалов около 1 В. Высокая эффективность и образование в качестве продукта чистой воды делают подобные топливные элементы особенно удобными для космических станций.

Анод и катод изготовлены из пористого графита с добавкой катализатора.

Электрохимическое нанесение металлических покрытий применяется для защиты от коррозии, декоративных целей, создания проводящих, отражающих, скользящих и других поверхностей с заданными свойствами, а также для восстановления изношенных деталей. Электролитическими методами можно наносить покрытия на катоде и на аноде. В качестве примеров *катодных покрытий* можно упомянуть хромирование и никелирование изделий из черных металлов, позолоту, серебрение и многое другое.

Интересным примером получения *анодных* защитных и декоративных покрытий может также служить анодирование алюминия — анодное окисление его поверхности, приводящее к образованию тончайших плотных цветных защитных пленок.

Электрохимическая защита металлов от коррозии. При коррозии происходит гетерогенное окисление металла, сопровождаемое восстановлением какого-либо компонента среды, чаще всего — воды до водорода или растворенного кислорода до воды. Если среда электропроводна, как, например, поверхностная пленка влаги в контакте с загрязненной атмосферой, то этот процесс носит электрохимический характер, и мы имеем дело с электрохимической коррозией.

- **Коррозия** — самопроизвольный процесс разрушения металлов под влиянием внешней среды, который возвращает в окисленное состояние металл, с трудом восстановленный из руд.

Железо ржавеет в результате совместного действия кислорода воздуха и влаги, однако не подвергается коррозии в чистом сухом кислороде. Как показано на рис. 16.9, на одном из участков поверхности (анод) железо (или сталь) сначала окисляется в присутствии воды до иона Fe^{2+} (водн):

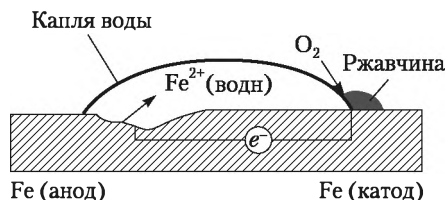
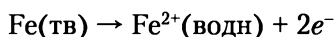
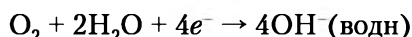


Рис. 16.9. Электрохимическая коррозия железа

Высвободившиеся электроны перемещаются внутри металла к другому участку поверхности (катод), где имеется хороший контакт между металлом и кислородом. Там идет катодное восстановление кислорода:



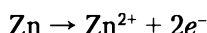
В полученной таким образом щелочной среде ионы Fe^{2+} (водн) достаточно легко окисляются кислородом воздуха до $\text{FeO}(\text{OH})$ и других соединений $\text{Fe}(\text{III})$, образуя ржавчину.

Соответственно, для эффективной защиты металлов от коррозии возможно применение электрохимических методов. В отличие от защитных лакокрасочных и других покрытий, чисто механически изолирующих поверхность металла, в этом случае защищаемый металл выступает в роли катода в электрохимическом процессе, вызываемом коррозией. Реализовать катодную защиту можно двумя способами — либо покрытием данного металла другим, более активным металлом, который будет служить анодом, либо подачей на защищаемое заземленное изделие небольшого отрицательного потенциала.

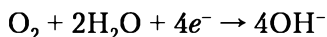
Примером первого варианта может служить оцинкованное железо, на влажной поверхности которого будет «работать» самопроизвольный защитный процесс (рис. 16.10):



Цинк окисляется легче, чем железо, поверхность которого он покрывает. Цинк, окисляясь, выступает в качестве анода:



а железо — в качестве катода, на котором восстанавливается кислород:



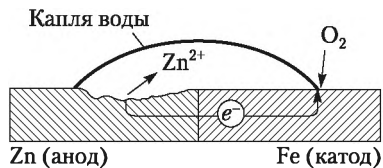


Рис. 16.10. Схема катодной защиты от коррозии

Железо при этом не окисляется.

Второй способ катодной защиты часто применяется для сохранения таких массивных изделий, как корпуса судов, паровые котлы или кузова автомобилей.

Резюме

Чтобы уверенно пользоваться таблицами восстановительных потенциалов, необходимо свободно оперировать уравнениями полуреакций восстановления, понимать, что полуреакции, относящиеся к разным средам, как правило, различаются, и сразу видеть, для какой среды записано уравнение данной полуреакции. По определению, в стандартных условиях в реагирующей системе присутствуют в равных концентрациях (1 моль/л) все участники процесса — как исходные вещества, так и продукты реакции. Поэтому в стандартных условиях знак ΔE определяет, какая из реакций — прямая или обратная — должна проходить самопроизвольно.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Для реакции



определите: какое вещество является окислителем и какое — восстановителем; какой элемент окисляется и какой восстанавливается; окисленную форму окислителя; восстановленную форму восстановителя. Запишите уравнения полуреакций: восстановления окислителя; окисления восстановителя.

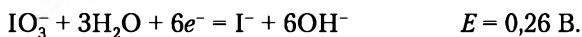
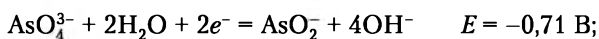
2. Какой из металлов будет корродировать в первую очередь: а) железо или олово в случае луженой жести; б) железо или покрывающий его кадмий в случае кадмированного железа?

Аналитические задания

1. Разделите приведенный перечень ионов на окислители и восстановители: NO_3^- , Cl^- , H^+ , S^{2-} , MnO_4^- , Cu^{2+} , I^- .

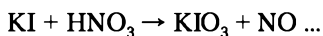
2. Разделите приведенный перечень частиц на сопряженные пары окислитель — восстановитель: H_2 , Cl^- , NO , SO_3^{2-} , Hg , IO_3^- , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , I^- , Fe^{3+} , NO_3^- , H^+ , Cl_2 , Hg^{2+} . Например: $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$.

3. Напишите уравнение самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции в системе, включающей компоненты двух полуреакций:



Пример решения задачи

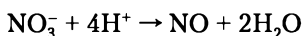
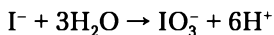
Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления и уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме:



Определяем элементы, которые меняют степени окисления:



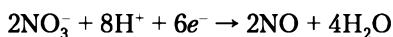
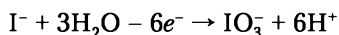
Иод повышает степень окисления (окисляется), азот понижает степень окисления (восстанавливается). Реакция идет в присутствии азотной кислоты, среда кислая, значит, в реакции могут участвовать вода и ионы водорода. Кроме газообразного NO, остальные вещества в растворе диссоциированы на ионы. Составляем полуреакции:



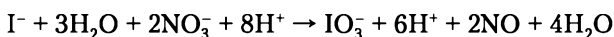
Уравниваем заряды:



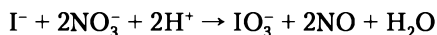
Умножаем вторую полуреакцию на 2 и складываем полуреакции:



Получаем

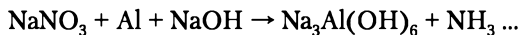
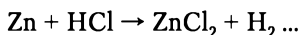
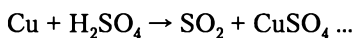


Сокращаем одинаковые частицы и получаем уравнение в ионной форме:



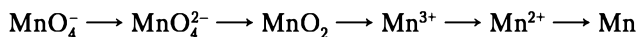
Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления для перечисленных реакций и уравнения этих реакций в ионной форме:



2. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном кислом растворе, содержащем: а) HI, I₂, FeCl₂, FeCl₃; б) H₂SO₄, H₂SO₃, KMnO₄, MnSO₄.

3. Какие из приведенных состояний окисления марганца обладают склонностью к диспропорционированию:





Раздел V

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН



Глава 17

СОДЕРЖАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Изучив материал, изложенный в главе 17, обучающийся должен:

знать

- историю открытия и содержание периодического закона;
- принцип расположения элементов периодической таблицы, современную интерпретацию периодичности с точки зрения строения атома;

уметь

- определять заряд ядра и число электронов в атоме заданного элемента;
- записать распределение электронов по атомным орбиталям заданного элемента;
- описать основные свойства химического элемента, исходя из его положения в периодической системе;

владеть

- представлениями о предсказаниях Д. И. Менделеевым новых элементов и их свойств, исправлении атомных масс;
 - представлениями об основных этапах истории открытия и интерпретации периодического закона.
-

17.1. История открытия

К концу XVIII в. благодаря трудам химиков и физиков были сформированы на экспериментальной основе важнейшие представления химии — об элементах, о простых и сложных веществах, о процессе окисления. Основные итоги этой деятельности были подведены в 1860 г. на первом в истории Международном химическом конгрессе в городе Карлсруэ (Германия), участником которого был молодой приват-доцент Санкт-Петербургского университета Д. И. Менделеев (1837—1907) (рис. 17.1).

К этому времени был известен уже 61 элемент, и систематизация постоянно растущего фактического материала химии становилась все более актуальной задачей.

Попытки систематизации элементов на основе поиска арифметических закономерностей в изменениях атомных масс предпринимались с первой половины XIX в. Одна из наиболее успеш-

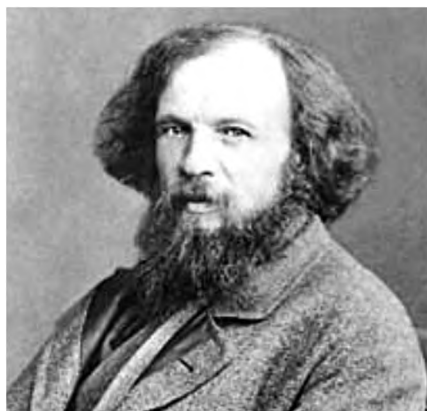


Рис. 17.1. Д. И. Менделеев.
Фотография относится ко времени открытия периодического закона — к концу 1860-х гг.

ных попыток такого рода принадлежит немецкому химику Л. Мейеру. В 1864 г. он опубликовал таблицу, в которой 44 элемента были расположены в порядке возрастания их атомных масс в шести столбцах в соответствии с их высшей валентностью по водороду.

Таким образом были выделены шесть вертикальных групп — углерода, азота, кислорода, фтора, в которых валентность по водороду равна 4, 3, 2 и 1 соответственно, и группы лития и бериллия — с валентностью 1 и 2. Мейер также искал и арифметические соотношения между атомными массами элементов, в таблице он привел разности между атомными массами стоящих друг под другом элементов и обратил внимание на то, что их значения более или менее постоянны в горизонтальных строках таблицы. В группах Мейера элементы-аналоги были расположены довольно удачно, но встречались и явные промахи, например марганец, железо, рутений и платина оказались в одной группе элементов с валентностью по водороду, равной четырем. Некоторые элементы, в частности водород и бор, в таблицу вообще не вошли.

Позднее, после триумфа периодического закона, связанного с открытием предсказанных Менделеевым элементов, Мейер высказал претензии на приоритет в открытии периодического закона. Эти претензии явно не были обоснованными, и дело здесь не в отмеченных выше отдельных промахах, а в главной цели и содержании работы Мейера, которая не была направлена на раскрытие периодичности в свойствах элементов, а сами свойства исчерпывались лишь валентностью по водороду. В связи с этим Л. А. Чугаев писал, что «самая сущность периодического закона — периодическое чередование свойств элементов при расположении их в порядке возрастания атомных весов — оставалась совершенно чуждой Л. Мейеру».

Подход Менделеева к проблеме систематизации элементов, несомненно, связан с работами его предшественников, однако работы Менделеева в этом направлении представляют качественно более высокую ступень с точки зрения главной цели и способа ее достижения. Менделеев не искал частные закономерности в изменении отдельных свойств при переходе от элемента к элементу или отдельные арифметические соотношения между массами элементов, а стремился решить общую проблему — найти общий закон природы, «определенно точное начало», как писал он сам.

В отличие от своих предшественников, которые лишь предполагали существование некоторой связи между атомными массами и свойствами элементов, Менделеев был уверен в существовании общего закона природы, связывающего все свойства элементов с их атомными массами. К открытию периодического закона Менделеева привела именно эта уверенность, опирающаяся на широчайшие знания не только в области химии, но и в области других естественных наук, а также ярко выраженная способность к глубоким обобщениям.

Периодический закон был открыт в 1869 г., а через два года Менделеев дал наиболее четкую и лаконичную его формулировку.

Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости (т.е. правильно повторяются) от их атомного веса.



17.2. Содержание периодического закона

В настоящее время после открытия сложного строения атома стало ясно, что формулировка Менделеева нуждается в некоторой корректировке — вместо атомного веса должен быть введен заряд ядра атома.

Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных веществ стоят в периодической зависимости от заряда их ядер.

Попробуем проследить чуть более подробно, о каких свойствах и о какой зависимости говорится в формулировке периодического закона, т.е. рассмотрим предмет и основное содержание периодического закона.

Прежде всего, необходимо отметить, что предметом периодического закона является вся совокупность свойств того или иного элемента, именно совокупность, а не какое-то конкретное свойство. Свойства элементов Менделеев делит на качественные и количественные. К числу качественных он в первую очередь относит способность элемента образовывать кислоты или основания, отмечая, что все элементы «суть более или менее кислотные или основные». Также к качественным свойствам относится принадлежность элементов к металлам и неметаллам.

Среди количественных свойств элементов Менделеев придает особое значение формам соединений, в частности формам высших оксидов и гидридов (они приведены непосредственно в периодической таблице, которую автор демонстрировал на докладе в Русском химическом обществе в 1870 г.) (рис. 17.2).

Кроме того, Менделеев рассматривал и многие другие качественные и количественные свойства элементов, главнейшие из которых — атомные объемы, плотность, теплоемкость, температура плавления или кипения простых веществ и их способность реагировать с кислородом, водой, галогенами, теплоты образования соединений, способность к образованию кристаллических соединений и формы кристаллогидратов и многое другое.

17.3. Периодическая таблица

Говоря об основном содержании периодического закона, т.е. о том, как зависят свойства элементов от их атомной массы, Менделеев отмечает, что все свойства элементов находятся в периодической функциональной зависимости от их атомных масс, хотя не всегда можно просто и наглядно эти зависимости проследить. Важно подчеркнуть, что периодический закон проявляется при анализе любых зависимостей свойств элементов от их атомных масс и поэтому не может быть выражен какой-то одной таблицей, графической или аналитической зависимостью. Соответственно, обсуждение зависимостей свойств химических элементов от их природы удобно вести, расположив элементы в виде определенной таблицы. Такая периодическая таблица или периодическая система, иллюстрирующая периодический закон, и была предложена Менделеевым. При этом он хорошо понимал, что «вид или форма расположения элементов по периодической законности может быть изменяема до чрезвычайности, располагая элементы по поверхности цилиндра, по спирали, по ломаной или зубчатой линии и т.п.»; таким образом, может быть предложено множество форм периодической систе-



Всѣхъ составъ образующихъ составъ	Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.	Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII (срѣдствъ въ I)	I=I
Тщательнѣе	R^2O $H=1$ $H^2O, HCl, H^2N, H^2C, ROH$	R^2O или RO $Be=9,4$ $BeCl_2, BeO, Be^2+Si^2+O^2$	R^2O $B=11$ $B_2O_3, B(OH)_3, B^2+O^2, B^2+O^2$	R^2O или RO $C=12$ $CH_4, C_2H_4, CO, CO_2, C^2+O^2$	R^2O $N=14$ $NH_3, HNO_3, NO, NO^2, N^2O$	R^2O или RO $O=16$ $O_2, H_2O, OH^-, O^2, O^2$	R^2O $F=19$ $HF, F_2, SF_6, ClF_3, BrF_3$	R^2O или RO $Co=59$ $CoCl_2, CoO, Co^2+, Co^3+$	HX
Рядъ 1.	$Li=7$ $LiCl, LiOH, Li^2O$	$Na=23$ $NaCl, NaOH, Na^2O$	$Al=27,3$ $AlCl_3, Al(OH)_3, Al^2O_3$	$Si=28$ $SiH_4, SiCl_4, SiO_2, Si^2O$	$P=31$ $PH_3, PCl_3, P^2O_3, P^2O_5$	$S=32$ SH_2, SCl_2, SO_2, S^2O	$Cl=35,5$ $CH_3Cl, CH_2Cl_2, COHCl, COCl_2$	$Ni=59$ $NiCl_2, NiO, Ni^2+, Ni^3+$	$Cu=63$ $CuCl, CuOH, Cu^2O, Cu^2+$
Рядъ 2.	$K=39$ KCl, KOH, K^2O	$Ca=40$ $CaO, CaCO_3, Ca^2+$	$Ti=48(46)$ $TiCl_4, TiO_2, Ti^2O$	$V=51$ $VOCl_3, V_2O_5, V^2O, V^3O$	$Cr=52$ $CrCl_3, Cr^2O_3, Cr^3O$	$Mn=55$ $MnCl_2, MnO, Mn^2O, Mn^3O$	$Fe=56$ $FeCl_2, FeO, Fe^2O, Fe^3O$	$Co=59$ $CoCl_2, CoO, Co^2+, Co^3+$	$Ni=59$ $NiCl_2, NiO, Ni^2+, Ni^3+$
Рядъ 3.	$Ca=40$ $CaCl_2, CaO, Ca^2+$	$Zn=65$ $ZnCl_2, ZnO, Zn^2+$	$Fe=56$ $FeCl_2, FeO, Fe^2O, Fe^3O$	$Co=59$ $CoCl_2, CoO, Co^2+, Co^3+$	$Cr=52$ $CrCl_3, Cr^2O_3, Cr^3O$	$Mn=55$ $MnCl_2, MnO, Mn^2O, Mn^3O$	$Fe=56$ $FeCl_2, FeO, Fe^2O, Fe^3O$	$Co=59$ $CoCl_2, CoO, Co^2+, Co^3+$	$Ni=59$ $NiCl_2, NiO, Ni^2+, Ni^3+$
Рядъ 4.	$Rb=85$ $RbCl, RbOH, Rb^2O$	$Sr=87$ $SrCl_2, SrO, Sr^2+$	$Zr=90$ $ZrCl_4, ZrO_2, Zr^2+$	$Nb=94$ $NbCl_5, Nb^2O_5, Nb^3O$	$Mo=96$ $MoCl_5, MoO_3, Mo^2O, Mo^3O$	$Te=125(128)$ $TeH_4, TeCl_4, TeO_2$	$I=127$ HI, I_2, HIO_3, HIO_4	$Ru=104$ $RuCl_3, RuO_4, Ru^2O, Ru^3O$	$Pd=106$ $PdCl_2, PdO, Pd^2O, Pd^3O$
Рядъ 5.	$Ag=108$ $AgCl, AgOH, Ag^2O$	$Cd=112$ $CdCl_2, CdO, Cd^2+$	$In=113$ $InCl_3, In^2O, In^3O$	$Sn=118$ $SnCl_4, SnO_2, Sn^2O, Sn^3O$	$Sb=123$ $SbCl_5, Sb^2O_5, Sb^3O$	$Te=125(128)$ $TeH_4, TeCl_4, TeO_2$	$I=127$ HI, I_2, HIO_3, HIO_4	$Ru=104$ $RuCl_3, RuO_4, Ru^2O, Ru^3O$	$Pd=106$ $PdCl_2, PdO, Pd^2O, Pd^3O$
Рядъ 6.	$Cs=133$ $CsCl, CsOH, Cs^2O$	$Ba=137$ $BaCl_2, BaO, Ba^2+$	$La=139$ $LaCl_3, La^2O, La^3O$	$Ce=140(138)$ $CeCl_3, CeO_2, Ce^2O, Ce^3O$	$Sb=123$ $SbCl_5, Sb^2O_5, Sb^3O$	$Te=125(128)$ $TeH_4, TeCl_4, TeO_2$	$I=127$ HI, I_2, HIO_3, HIO_4	$Ru=104$ $RuCl_3, RuO_4, Ru^2O, Ru^3O$	$Pd=106$ $PdCl_2, PdO, Pd^2O, Pd^3O$
Рядъ 7.									
Рядъ 8.									
Рядъ 9.									
Рядъ 10.									

Рис. 17.2. Периодическая таблица, которую автор демонстрировал на докладе в Русском химическом обществе в 1870 г.

мы, и все они есть варианты табличного выражения единого периодического закона, его иллюстрации, но ни одна таблица, конечно, не исчерпывает периодического закона.

Сам Менделеев предложил несколько вариантов периодической таблицы, в том числе — *короткопериодный* (современная форма приведена на рис. 17.3) и *длиннопериодный* (современная форма приведена на форзаце этой книги), который Менделеев включил в последнее прижизненное восьмое издание труда «Основы химии». Напомним, что в современной периодической системе элементы расположены в порядке возрастания атомного номера (заряда ядра), который и является основой их систематики (см. параграф 2.2).

В короткопериодной таблице восемь вертикальных столбцов — групп, которые делятся на подгруппы — главную и дополнительную или побочную. Горизонтальные строки образуют семь периодов. Начиная с четвертого периода, они делятся на ряды, при этом элементы главных подгрупп занимают четные ряды, а элементы дополнительных подгрупп — нечетные. Всего рядов 10. Отдельно в нижнюю часть таблицы вынесены по 14 лантаноидов и актиноидов. В некоторых вариантах таблиц главные подгруппы обозначают римскими цифрами плюс буква А, а дополнительные — римскими цифрами плюс буква В.

В длиннопериодной таблице четвертый, пятый и шестой периоды изображены в один ряд, и элементы дополнительных подгрупп являются переходными между щелочноземельными металлами с их ярко выраженными основными свойствами к менее активным металлам главной подгруппы третьей группы и далее к неметаллам.

В настоящее время широко используются обе эти формы, конечно, с учетом современных знаний об элементах. Международный союз общей и прикладной химии (IUPAC) рекомендовал обозначить группы в длиннопериодной форме таблицы арабскими цифрами от 1 до 18. Отметим, что здесь вторая значащая цифра в двузначных номерах групп соответствует традиционному номеру менделеевской главной подгруппы.

17.4. Исправление атомных масс

Основой систематики свойств элементов у Менделеева, как и у большинства его предшественников, была атомная масса. Однако, несмотря на единство в выборе аргумента, Менделеев превзошел своих предшественников в том, что он критически подошел к выбору значений атомных масс в тех случаях, когда имелось несколько несовпадающих значений, определенных разными авторами. Более того, как мы знаем, опираясь на периодический закон, Менделеев предсказал атомные массы для неизвестных элементов и уверенно исправил некоторые известные значения масс. О значительности этих исправлений можно судить по данным, приведенным самим Менделеевым в восьмом издании труда «Основы химии», а именно:

Элементы	Индий	Уран	Таллий	Титан
Атомная масса до исправления	75,4	120	118	52
Атомная масса до исправления	113	240	236	48



Период	Ряд	Г р у п п ы э л е м е н т о в											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
I	1	(H)										Обозначение элемента	Атомный номер
II	2	Li Литий 6.939	Be Бериллий 9.0122	B Бор 10.811	C Углерод 12.01115	N Азот 14.0067	O Кислород 15.9994	F Фтор 18.9984	Ne Неон 20.179	He Гелий 4.0026	Li Литий 6.939		
III	3	Na Натрий 22.9898	Mg Магний 24.305	Al Алюминий 26.9815	Si Кремний 28.086	P Фосфор 30.9738	S Сера 32.064	Cl Хлор 35.453	Ar Аргон 39.948				Одностабильная атомная масса
IV	4	K Калий 39.102	Ca Кальций 40.08	Sc Скандий 44.956	Ti Титан 47.90	V Ванадий 50.942	Cr Хром 51.996	Mn Марганец 54.9380	Fe Железо 55.847	Co Кобальт 58.9330	Ni Никель 58.71		
	5	Cu Медь 63.546	Zn Цинк 65.37	Ga Галлий 69.72	Ge Германий 72.59	As Мышьяк 74.9216	Se Селен 78.96	Br Бром 79.904	Kr Криптон 83.80				
V	6	Rb Рубидий 85.47	Sr Стронций 87.62	Y Иттрий 88.905	Zr Цирконий 91.22	Nb Ниобий 92.906	Mo Молибден 95.94	Tc Технеций [99]	Ru Рутений 101.07	Rh Родий 102.905	Pd Палладий		
	7	Ag Серебро 107.868	Cd Кадмий 112.40	In Индий 114.82	Sn Олово 118.69	Sb Сурьма 121.75	Te Теллурид 127.80	I Йод 126.9044	Xe Ксенон 131.30				
VI	8	Cs Цезий 132.905	Ba Барий 137.34	La* Лантан 138.91	Hf Гафний 178.49	Ta Тантал 180.948	W Вольфрам 183.85	Re Рений 186.2	Os Осий 190.2	Ir Иридий 192.2	Pt Платина 195.09		
	9	Au Золото 196.967	Hg Ртуть 200.59	Tl Таллий 204.37	Pb Свинец 207.19	Bi Висмут 208.980	Po Полоний [210]*	At Астат [210]*	Rn Радон [222]				
VII	10	Fr Франций [223]	Ra Радий [226]	Ac** Актиний [227]	Rf Рифтерфордий [261]	Db Дубний [262]	Sg Сибургорий [263]	Bh Борий [262]	Hs Хассий [265]	Mt Мейтнерий [266]	110		

Относительные атомные массы приведены по данным IUPAC 1993 г. (в скобках указана точность для последней значащей цифры), атомные массы (для элементов 104–109 — массовые числа), заключенные в квадратные скобки, относятся к наиболее долгоживущему изотопу

Рис. 173. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (короткопериодная форма)

Представим отрывок из лекции Менделеева, прочитанной студентам Петербургского университета в 1889—1890 учебном году: «Самые величины атомных весов элементов могли быть исправлены и в самом деле исправлялись этим периодическим законом. Например, возьмем титан, у которого много летучих соединений. Это, несомненно, элемент четырехатомный, т.е. должен стать в 4-й группе. А представьте теперь, что его атомный вес был определен некоторыми наблюдателями равным 53, т.е. между хромом и марганцем, а то место было пусто и были к тому же наблюдения такого рода, которые давали гораздо меньший атомный вес. Периодическая законность прямо показала, что он должен быть больше, чем у кальция и экабора (скандия), и меньше, чем у ванадия; и, в самом деле, исследования профессора Торпе, который нашел для титана атомный вес 48,01 (сейчас принято значение 47,90. — *Авт.*), оправдали это. Точно так же атомные веса золота, платины и других элементов были исправлены при помощи периодического закона».

Основываясь на положении урана в 6-й группе и на количественном составе его соединений, Менделеев исправил атомную массу урана с 120, как считали ранее, на 240.

17.5. Предсказание новых элементов и их свойств

Менделеев впервые сформулировал периодический закон в процессе систематизации химических знаний при написании труда «Основы химии», причем он сразу осознал и его предсказательную силу. «Гораздо более достойна разбора другая сторона предмета или другие выгоды, которые составляет периодический закон, — говорил Менделеев в одной из лекций. — Он позволяет предвидеть то, чего фактически мы не знаем, чего органы не воспринимают, например, существование таких элементов, которые еще не известны, или таких свойств, которые еще не измерены».

Уже в первых вариантах периодической таблицы Менделеев оставил пустые места для трех новых элементов, которые он назвал экаалюминием, экасилицием и экабором (приставка «эка» на санскрите означает «один»). Развернутое описание свойств этих элементов он дал в 1871 г. в первой подробной статье о периодическом законе «Периодическая законность химических элементов». Однако эта статья, как и более ранние сообщения Менделеева, прошла почти незамеченной, и до 1875 г. об этом открытии в мировой химической литературе почти не упоминалось. В 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран сообщил об открытии нового элемента, который он назвал галлием в честь Франции. Менделеев сразу же сообщил на заседании Русского химического и Русского физического обществ, что галлий — это предсказанный им четыре года тому назад экаалюминий, и написал об этом в Парижскую академию наук, дополнив первое краткое описание де Буабодрана. Более того, он указал, что плотность металлического галлия должна быть не 4,7, как нашел де Буабодран, а 5,9—6,0 г/см³. Буабодран тщательно очистил галлий и определил, что его плотность составляет 5,96 г/см³. Естественно, Буабодран, до этого не знакомый с работами Менделеева, сразу оценил значимость периодического закона и стал его горячим приверженцем и пропагандистом.

Уважаемый проницательный читатель, попробуйте во всеоружии современной науки предсказать свойства галлия, не обращаясь к его непосредственному описанию, как сделал это Менделеев в 1871 г. (табл. 17.1).



Свойства галлия

Предсказано Менделеевым	Найдено де Буабодраном
Экаалюминий	Галлий
Атомный вес быть близок к 68	Атомный вес 69,8
Простое тело низкоплавко	Температура плавления 30°C
Удельный вес близок к 6 г/см ³	Удельный вес 5,96 г/см ³
Мольный объем 11,5 см ³ /моль	Удельный объем 11,7 см ³ /моль
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
Должен разлагать воду при краснока- лильном жаре	Разлагает воду при высокой температуре
Формулы соединений	
$\text{EaCl}_3, \text{Ea}_2\text{O}_3, \text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{GaCl}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$
Образует квасцы: $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Должен образовывать квасцы: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Окись EaO должна легко восстанавливать- ся и давать металл более летучий, чем Al, а потому можно ожидать, что Ea будет от- крыт путем спектрального анализа	Ga восстанавливается из оксида прокали- ванием в токе водорода. Открыт при по- мощи спектрального анализа

В 1879 г. швед Л. Нильсен открыл новый элемент скандий, свойства которого с высокой точностью — до растворимости и цвета солей — совпали с предсказанными Менделеевым свойствами экабора.

Третий из предсказанных Менделеевым элементов — экасилиций — был открыт в 1885 г. немцем К. Винклером и назван им германием. И вновь предсказанные свойства с поразительной точностью совпали с найденными на опыте: в частности, были предсказаны плотности экасилиция и его соединений: $\text{Es} - 5,5$, $\text{EsO}_2 - 4,76$, $\text{EsCl}_4 - 1,9$ г/см³ и найдены соответственно 5,47; 4,403 и 1,887 г/см³.

Эти три успешных предсказания привели к широкому международному признанию, к триумфальному шествию периодического закона, который стал прочной общепринятой основой систематизации химических знаний и фундаментом их дальнейшего развития, открыв тем самым новый современный этап развития химии.

17.6. Строение атома и периодический закон

Несмотря на замечательные успехи учения о периодичности к концу XIX в., глубинные причины, обуславливающие ее, оставались недостижимыми для ученых. Это хорошо понимал и Менделеев: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину, ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и молекул».

Недоступную современникам Менделеева природу периодичности удалось понять в результате успешного изучения электронного строения вещества.



Периодичность свойств элементов и образуемых ими простых и сложных веществ естественным образом объясняется периодичностью строения электронных оболочек атомов.

Попробуем рассмотреть структуру периодической таблицы и проявления периодичности с позиций строения атома (для этого очень полезно еще раз посмотреть материал гл. 2). Характеристикой положения элемента в периодической системе является заряд ядра атома. Если мы будем последовательно двигаться по периодической системе слева направо, то каждый такой шаг будет сопровождаться увеличением заряда ядра на единицу и таким же увеличением числа электронов в электронной оболочке. Напомним, что современная квантово-механическая модель атома позволяет нам рассматривать электроны как размытые в пространстве облака отрицательного заряда определенного размера и формы, задаваемых, соответственно, главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l , т.е. видом атомной орбитали (АО). В соответствии с принципом минимума энергии при этом будут последовательно заполняться *слои* электронной оболочки с определенным значением n , и по мере его увеличения будет увеличиваться число возможных форм электронных облаков, т.е. число возможных значений l :

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l		Емкость слоя
1	0	s	2
2	0; 1	s, p	8
3	0; 1; 2	s, p, d	18
4	0; 1; 2; 3	s, p, d, f	32

В соответствии с принципом Паули максимальное число электронов в каждом слое или его емкость составляет $2n^2$.

Таким образом, последовательное заполнение электронных оболочек в порядке увеличения суммы $n + 1$ (см. рис. 2.12) приводит к слоистому строению атомов. Полностью заполненные внутренние слои образуют электронный остов атома, а внешние электроны, способные принимать участие в образовании химических связей, являются валентными. Число валентных электронов и вид заполненных и вакантных АО валентной оболочки в основном и определяют химические свойства элементов. Периодическая повторяемость числа валентных электронов и вида заполненных и вакантных АО валентной оболочки при монотонном увеличении n приводит к периодическому повторению химических свойств элементов. В соответствии с видом АО валентных электронов — s, p, d или f — также различают s -, p -, d - и f -элементы.

Элементы, имеющие одинаковое число валентных электронов и вид занятых ими АО, т.е. одинаковые валентные оболочки, называют *элементами аналогами*.

Они образуют одну группу в периодической системе. В частности, s -элементы 1-й группы имеют один ns -валентный электрон, p -элементы 3-й груп-



пы — два *ns*- и один *np*-электрон и т.д. В целом электронные конфигурации валентных оболочек *s*- и *p*-элементов имеют следующий вид.

Период	Группа							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	$1s^1$	$1s^2$						
2	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
3	$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
4	$4s^1$	$4s^2$	$4s^2 4p^1$	$4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^3$	$4s^2 4p^4$	$4s^2 4p^5$	$4s^2 4p^6$
5	$5s^1$	$5s^2$	$5s^2 5p^1$	$5s^2 5p^2$	$5s^2 5p^3$	$5s^2 5p^4$	$5s^2 5p^5$	$5s^2 5p^6$
6	$6s^1$	$6s^2$	$6s^2 6p^1$	$6s^2 6p^2$	$6s^2 6p^3$	$6s^2 6p^4$	$6s^2 6p^5$	$6s^2 6p^6$
7	$7s^1$	$7s^2$						

Одинаковые по электронной конфигурации валентные оболочки элементов-аналогов различаются энергией валентных электронов и размерами электронных облаков, зависящих от эффективного заряда, действующего на каждый валентный электрон.

Хорошим примером свойств элементов, изменяющихся периодически, могут служить их электроотрицательность и потенциалы ионизации атомов: как правило, эти величины уменьшаются вниз по группам и растут вправо по периодам, что приводит к характерным периодическим кривым (рис. 17.4).

Аналогичным образом ведут себя и радиусы атомов (рис. 17.5).

Приведены так называемые ковалентные или эффективные радиусы атомов, которые получены как половины межъядерных расстояний в молекулах A_2 , или как межъядерные расстояния в молекулах АВ минус радиус атома А, или с помощью интерполяции (для атомов благородных газов).

Эффективный заряд атома, в свою очередь, определяется зарядом ядра и совокупностью как остовных, так и остальных валентных электронов, т.е. строго индивидуальными характеристиками элемента. В результате каждый элемент имеет свои строго индивидуальные неповторимые свойства, и в то же время изменение химических свойств элементов и их соединений

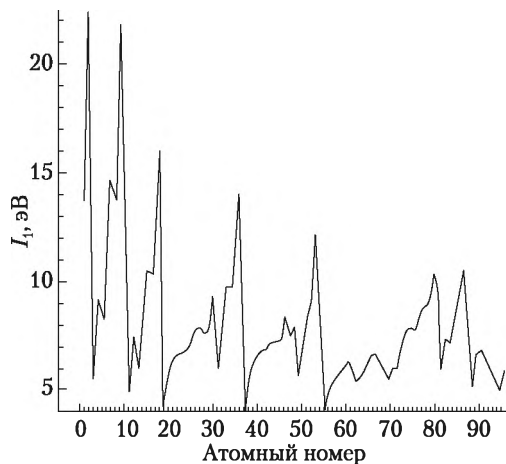


Рис. 17.4. Первые потенциалы ионизации атомов

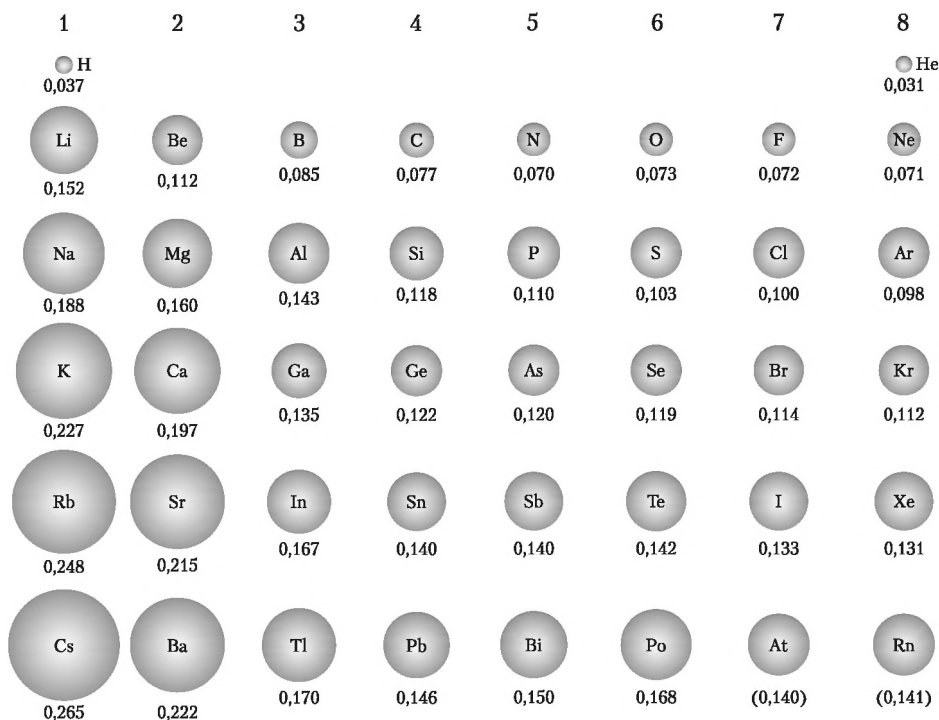


Рис. 17.5. Радиусы атомов элементов главных подгрупп (*s*- и *p*-элементов)

при изменении заряда ядер происходит вполне закономерно. Так, двигаясь по группе вниз, мы будем переходить от одного элемента-аналога к другому, а при перемещении по периоду вправо будем увеличивать число валентных электронов и переходить к следующей группе элементов-аналогов.

17.7. Изменения свойств элементов в группах и периодах

До сих пор, говоря об элементах, принадлежащих одной и той же группе, мы отмечали, что они являются аналогами, но не останавливались на том, как изменяются свойства элементов-аналогов внутри каждой группы. Наибольшее сходство обнаруживают элементы, относящиеся к одной и той же подгруппе одной и той же группы. Они не только образуют одинаковые по форме соединения, но и физические и химические свойства их простых веществ и соединений близки друг к другу. Не менее важно и то обстоятельство, что внутри подгрупп свойства элементов не идентичны друг другу, а закономерно изменяются от элемента к элементу. Так, у *s*- и *p*-элементов главных подгрупп вниз по группе в целом нарастают металлические свойства и ослабевают неметаллические. Например, в 3-й группе бор представляет собой типичный неметалл, алюминий — амфотерный элемент, а таллий — типичный активный металл, способный образовывать сильное основание ТЮН. Первый элемент 6-й группы — кислород — один из самых активных неметаллов, а последний элемент — полоний в виде простого вещества обладает металлической электропроводностью.

Как правило, в одной группе все элементы — и главной, и дополнительной подгрупп — имеют одинаковую форму высшего солеобразующего ок-

сида, определяемую номером группы. Однако сходство между элементами разных подгрупп одной и той же группы обычно невелико. Например, в 7-й группе галоген хлор — это типичный активный неметалл, в виде простого вещества представляет собой газ, состоящий из двухатомных молекул, а марганец, элемент дополнительной подгруппы, — тугоплавкий металл, хорошо проводящий электрический ток. Естественно, их химические свойства резко различны, но они образуют одинаковые по форме высшие оксиды R_2O_7 , очень сильные кислоты HRO_4 и соответствующие им соли.

В целом у элементов главных подгрупп металлические свойства наиболее выражены в левом нижнем углу периодической таблицы, а неметаллические — в правом верхнем. Это обстоятельство определяет диагональное сходство элементов, соседствующих по диагонали, например бериллия и алюминия, бора и кремния, углерода и фосфора.

Таким образом, каждый период хоть и похож на другие, но отличается определенным своеобразием.

На фоне закономерного изменения свойств элементов в группах наблюдается **вторичная периодичность** — немонотонное изменение свойств элементов, сопряженное с особенностями электронного строения атомов в отдельных периодах. Вкратце данные особенности сводятся к следующему.

Первый самый короткий период — нет электронного остова, только ядра и валентные s -электроны — малы размеры атомов, мало или отсутствует межэлектронное отталкивание.

Второй короткий период составляют s - и p -элементы. Слева направо по периоду резко нарастает электроотрицательность и осуществляется переход от очень активного металла — лития к наиболее активному неметаллу — фтору. Малый размер остова, состоящего из двух s -электронов, обуславливает короткие межатомные расстояния и возможность образования очень прочных молекул молекул с p_π - p_π -связями, например N_2 , CO , CO_2 .

Третий короткий период также состоит из s - и p -элементов. В связи с ростом главного квантового числа уменьшается энергия связи внешних электронов с ядром и увеличивается размер внешних атомных орбиталей. Поэтому электроотрицательность элементов третьего периода меньше, чем во втором периоде. По сравнению со вторым периодом увеличивается размер электронного остова — он включает уже 10 электронов $1s^2 2s^2 2p^6$ (оболочка неона — $[Ne]$). Образование p_π - p_π -связей практически невозможно из-за увеличения остова, поэтому, в частности, все простые вещества от натрия до серы представляют собой не молекулярные вещества, а металлические или атомные кристаллы. При этом внутри каждой группы элементы второго и третьего периодов близки по свойствам, так как их электронные конфигурации аналогичны, они различаются лишь главным квантовым числом. Элементы первых трех периодов Менделеев называл типическими — в них «выражены, как в образах и в наиболее ясной форме, все виды и свойства, но и со своими особенностями».

Четвертый длинный период начинается двумя s -элементами — активными металлами 1-й и 2-й групп калием и кальцием, имеющими электронные конфигурации атомов $[Ar]4s^1$ и $[Ar]4s^2$, соответственно. Последовательное появление двух $4s$ -электронов приводит к резкому падению энергии $3d$ -орбитали (см. рис. 2.10), так как $4s$ -электроны плохо экраниру-



ют $3d$ -электроны от ядра, поэтому положительный эффективный заряд, действующий на $3d$ -электрон, резко растет. В результате у следующих после кальция 10 элементов от скандия до цинка идет заполнение $3d$ -орбиталей. Эти 10 элементов образуют так называемый первый переходный ряд. Слово «переходный» означает переход от металлических s -элементов к p -элементам, у которых неметаллический характер устойчиво нарастает от галлия к бром. Сами же переходные элементы довольно близки друг другу по свойствам, все они — металлы в виде простых веществ, их электроотрицательности лежат в довольно узком интервале. Как мы отмечали выше, Менделеев отнес эти элементы к дополнительным подгруппам.

После завершения заполнения $3d$ -орбиталей, т.е. после цинка, продолжается прерванное переходными элементами заполнение четвертого электронного слоя. У элементов главных подгрупп от галлия до криптона заполняются $4p$ -орбитали, и свойства элементов по периоду меняются значительно резче, чем у переходных элементов. За амфотерным галлием следуют полупроводник германий и далее неметаллы — мышьяк, селен и бром. Период заканчивается благородным газом криптоном, атомы которого имеют электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ с завершенным третьим электронным слоем и с замкнутыми $4s$ - и $4p$ -оболочками, но с незавершенным четвертым слоем, в котором вакантны не только $4d$ -, но и $4f$ -орбитали.

Пятый длинный период отличается от четвертого общим уменьшением электроотрицательности, усилением металлических и ослаблением неметаллических свойств, обусловленными ростом главного квантового числа валентных электронов и, соответственно, уменьшением энергии связи внешних электронов с ядром и увеличением размеров внешних атомных орбиталей. В целом же картина повторяется: период начинается s -элементами — активными металлами рубидием и стронцием, затем следует вставная декада d -элементов — второй переходный ряд элементов от иттрия до кадмия, и завершается период p -элементами от индия до ксенона.

Шестой самый длинный период — появляются 14 f -элементов — *лантаноидов*, обладающих низкой электроотрицательностью и ярко выраженными металлическими свойствами и очень похожих друг на друга и на лантан. Заполнение $4f$ -оболочки вызывает лантаноидное сжатие, приводящее к уменьшению радиусов атомов и ионов следующих за ними $5d$ -элементов по сравнению с $4d$ -элементами пятого периода. В результате d -элементы третьего переходного ряда очень близки по свойствам к своим аналогам из второго переходного ряда.

Седьмой длинный период не завершен, причем, как хорошо известно, предел устойчивости тяжелых элементов связан не с их электронными оболочками, а с неустойчивостью атомных ядер (см. параграф 30.3). Седьмой период, как и шестой, включает 14 f -элементов. Здесь они следуют за актинием и носят название *актиноидов*.

Резюме

Чтобы уверенно пользоваться периодическим законом, необходимо усвоить два положения: первое — заряд ядра атома элемента определяет не только общее число электронов атома, но и число и характер АО валентных электронов; второе — число и характер АО валентных электронов атома



элемента определяют его важнейшие химические свойства. Весь остальной материал этого раздела учебника направлен на то, чтобы показать вам, как число и характер АО валентных электронов атома связаны с химическими свойствами элемента.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Следует ли рассматривать гелий и неон как типические элементы?
2. Опираясь на современные представления о строении атомов, объясните, какие причины: а) позволяют поместить серу и хром в одну группу; б) заставляют разнести их по разным подгруппам; в) приводят к аналогии в свойствах этих элементов; г) определяют различие их свойств.

Аналитические задания

1. Определите, насколько близко среднее арифметическое из атомных масс элементов-аналогов второго и четвертого периодов к действительной атомной массе элемента третьего периода.
2. Менделеев обратил внимание на то, что атомные массы элементов-аналогов второго и третьего периодов отличаются на одну и ту же величину. Теперь известно, что масса атома сосредоточена в его ядре и складывается из масс протонов и нейтронов. Проследите, как меняется соотношение чисел этих частиц в ядрах, и объясните замеченный Менделеевым факт.
3. Характеризуя элементы, Д. И. Менделеев рассматривал их качественные и количественные свойства. Приведите примеры хотя бы двух качественных и двух количественных свойств, характеризующих элементы.

Задачи для самостоятельного решения

1. Положение элемента в периодической системе определяется числом протонов в ядре его атома. Заполните таблицу по предлагаемому образцу и предскажите формулу высшего оксида рассматриваемых элементов.

Число протонов	1	37	20	13	50	83	34	17	10
Символ элемента	H								
Электронная конфигурация валентной оболочки	1s ¹								
Число неспаренных электронов	1								
Формула оксида	H ₂ O								

2. Первые потенциалы ионизации трех элементов третьего периода, расположенных рядом, имеют значения 5,139; 7,645; 5,986 эВ. На основании этих данных определите элементы.
3. Основываясь на положении в периодической системе, расположите в ряд по возрастанию электроотрицательности следующие элементы: As, Ba, Cl, Cs, In, Se.
4. Даны три последовательности элементов: а) В, С, N, O, F; б) F, S, As, Sn, Tl; в) Tl, Pb, Bi, Po, At. В какой из них изменение первого потенциала ионизации наибольшее, а в какой — наименьшее?



Глава 18

ХИМИЯ S-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив материал, изложенный в главе 18, обучающийся должен:

знать

- особенности химических свойств водорода;
- свойства катиона H^+ и важнейших соединений водорода;
- природу водородных связей в воде и фтороводороде;

уметь

- описать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства бинарных соединений водорода с неметаллами и металлами;
- написать и объяснить уравнения реакций водорода, натрия, кальция с кислородом, галогенами, металлами;

владеть

- представлениями об особенностях химических свойств s-металлов на примерах натрия и кальция, изменении свойств s-металлов при движении по группам периодической системы;
 - представлениями о способах получения и применения водорода и s-металлов.
-

18.1. Водород

Атом водорода — простейший из всех возможных — ядро и один электрон, и поэтому водород является первым элементом периодической системы и первым s-элементом. Кроме водорода к s-элементам относятся элементы 1-й и 2-й групп периодической системы. У этих элементов все валентные электроны находятся только на ns-атомных орбиталях.

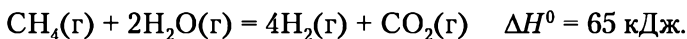
На 1s-АО могут находиться всего два электрона, и водород с равным основанием можно отнести как к 1-й группе (один электрон на валентной АО), так и к 7-й (одного электрона не хватает для полного заполнения электронной оболочки).

Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной, так как его атомы сосредоточены в межзвездном пространстве. На Земле содержание водорода составляет около 1% общей массы земной коры.

Существует три изотопа водорода, и только у этого элемента они имеют собственные наименования: 1_1H — протий (99,98%), 2_1H — дейтерий и 3_1H — тритий.

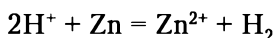
Простое вещество состоит из молекул H_2 , прочность связи в которой велика и составляет 436 кДж/моль. При обычных условиях водород — бесцветный газ, не имеющий запаха, по свойствам приближающийся к идеальному газу. Межмолекулярные взаимодействия в водороде слабы, и поэтому он имеет очень низкие температуры плавления ($-259^\circ C$) и кипения ($-253^\circ C$).

В промышленности основное количество водорода получают из природного газа по каталитической реакции, протекающей на никелевом катализаторе:



Диоксид углерода отделяют, поглощая его водой.

Кроме того, водород образуется как побочный продукт при электролитическом получении хлора и гидроксида натрия. В лабораторных условиях водород получают восстановлением иона H^+ в растворах кислот (HCl или H_2SO_4) цинком



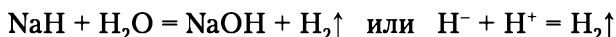
или электролизом воды в присутствии щелочей.

Химическое поведение водорода определяется тем, что в его атоме имеется только одна валентная атомная орбиталь и только один валентный электрон. В своих соединениях водород находится в одном из трех состояний: гидратированного катиона H^+ в растворах, аниона H^- в кристаллах ионных гидридов или, чаще всего, ковалентно-связанного атома, причем, в соответствии со своей электроотрицательностью, водород может быть в степени окисления как $+1$, так и -1 .

С неметаллами, имеющими большие значения электроотрицательности, водород образует соединения с полярными связями — оксид H_2O , фторид HF , сульфид H_2S и т.д. В них водород находится в степени окисления $+1$. Эти, как правило, газообразные соединения обладают кислотными свойствами и при растворении в воде диссоциируют на ионы H^+ и соответствующие анионы.

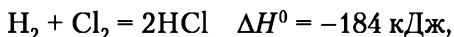
С более электроположительными элементами, в частности с элементами 1-й и 2-й групп, водород образует соединения, в которых он находится в виде аниона H^- : NaNH , CaH_2 . Это твердые солеобразные вещества, при нагревании легко разлагающиеся на металл и водород.

Строго говоря, в соответствии с принятой номенклатурой бинарных соединений, именно они образуют класс гидридов, однако часто гидридами называют все бинарные соединения водорода. Гидридный анион H^- и гидриды металлов обладают сильными восстановительными свойствами. В частности, при контакте гидридов с водой идет реакция



Со многими металлами водород образует нестехиометрические соединения переменного состава или твердые растворы. Например, один объем металлического палладия растворяет при обычных условиях до 900 объемов водорода.

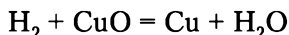
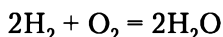
Реакционная способность молекулярного водорода существенно зависит от температуры. Энергия связи в молекуле H_2 (436 кДж/моль) достаточно велика, и при стандартных условиях активационные барьеры реакций с участием молекулярного водорода не преодолеваются (см. параграф 11.2). Это позволяет при комнатной температуре (и в темноте) существовать смесям водорода, например, с кислородом или хлором. Но уже при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ водород проявляет высокую химическую активность. В атмосфере водорода горит хлор:



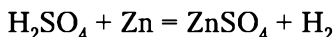
а смесь этих газов при нагревании или освещении реагирует со взрывом. С большим выделением энергии реагирует водород с металлами 1-й и 2-й групп. Например:



В большинстве реакций водород выступает в роли восстановителя:



Особенно легко реакции с водородом как восстановителем идут в момент его образования в водных растворах. Например, если в стакан, в котором протекает реакция



добавить раствор KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, то происходит быстрое восстановление Mn(VII) или Cr(VI) , тогда как с газообразным водородом, пропускаемым в раствор из баллона, эти же реакции восстановления идут очень медленно (см. параграф 11.6).

С большинством неметаллов водород образует обычные двухцентровые ковалентные связи, но с элементами второго периода, атомные орбитали которых близки по размерам и по энергии к $1s$ -АО водорода, он может образовывать и трехцентровые связи. Схема МО для таких связей представлена на рис. 18.1.

Электроотрицательность фтора так велика, что водород почти полностью теряет электрон, и систему можно строить из иона H^+ и двух ионов F^- .

Водородные связи очень сильно повышают температуры плавления и кипения воды

Как очевидно из схемы, в образовании связи участвуют $1s$ -АО водорода и две $2p$ -АО другого элемента. В получающейся системе одна МО является связывающей, одна — несвязывающей и одна — разрыхляющей. Следовательно, устойчивыми будут молекулы, в которых на этих МО находится от двух до четырех электронов.

Практически более важен второй случай четырехэлектронной трехцентрковой связи, который реализуется, если водород связан с наиболее электроотрицательными элементами — F, O, N. Такие связи называются водород-

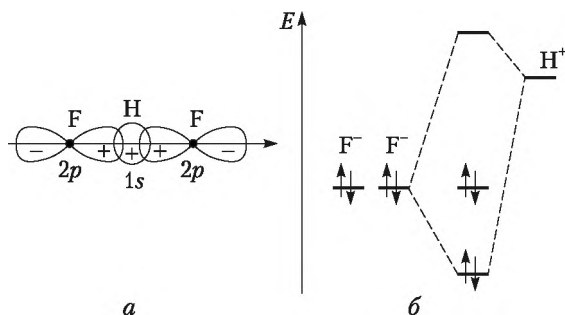


Рис. 18.1. Образование трехцентрковой связи в ионе HF_2^- :

а — перекрывание орбиталей; б — энергетическая схема МО

ными связями. Ими связаны молекулы H_2O в твердой и жидкой воде. Водородные связи существуют в частицах $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^-$, в полимерах фосфорных кислот, в димерах карбоновых кислот (см. параграф 33.4). За счет водородных связей «сшиваются» молекулы белка (см. параграф 34.2).

В методе ВС образование водородной связи объясняется следующим образом. Полярность связи $\text{H}-\text{F}$ (или $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{N}$) настолько велика, что $1s$ -АО водорода оказывается достаточно свободна для образования связи $\text{F} \rightarrow \square \text{H}-\text{F}$ по донорно-акцепторному механизму.

Образованием водородных связей объясняются аномально высокие температуры плавления и кипения фтороводорода, воды, аммиака (рис. 18.2).

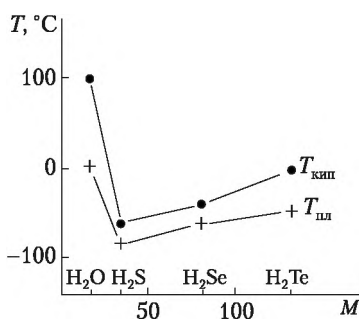


Рис. 18.2. Температуры плавления и кипения соединений элементов 16-й группы с водородом

18.2. Вода

Из всех соединений водорода наибольшее значение имеет его оксид H_2O , называемый водой. Общее количество воды на Земле оценивается в $1,6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, в том числе пресной воды — $9 \cdot 10^7 \text{ км}^3$. Вода непреходящий участник всех процессов жизнедеятельности. В живых организмах она составляет от 50 до 90% их общей массы.

Природная пресная вода содержит от 0,05 до 1 г/л растворенных солей. Самые важные из них — гидрокарбонаты магния и кальция, присутствие которых делает воду *жесткой*.

Океанская вода содержит в среднем 35 г/л растворенных солей. В основном (27 г/л) это хлористый натрий NaCl . Установлено, что океанская вода содержит в той или иной форме практически все элементы периодической системы.

Изолированная молекула воды имеет угловое строение. Атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Две орбитали идут на образование связей с водородом, на двух других располагаются неподеленные пары (см. рис. 3.9). Такое строение выделяет воду из всех соединений, в которых существуют водородные связи. Только в воде число протонов равно числу неподеленных пар и поэтому только в воде осуществляется объемная система водородных связей.

Идеальный кристалл оксида водорода — льда — подобен кристаллу алмаза (рис. 18.3).

Существенно, что при плавлении кристалла разрушается только 15% всех водородных связей, и в жидкой воде структурные фрагменты льда со-

хранятся вплоть до температуры кипения. Этим объясняется увеличение плотности воды при плавлении, большая теплота испарения, а значит, и высокая температура кипения воды. Лишь в газовой фазе вода практически не ассоциирована.

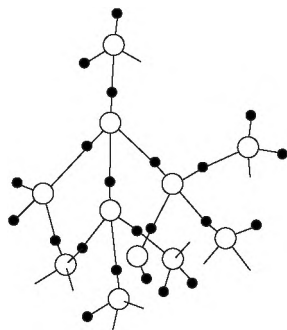
Каждая молекула воды использует для образования водородных связей два протона и две неподеленные пары электронов атомов кислорода. В результате в кристалле льда между любыми двумя атомами кислорода осуществляется водородная связь, а кислород имеет координационное число, равное четырем.

Наличие неподеленных пар на атоме кислорода, большой дипольный момент, «удобная» геометрия делают воду весьма реакционноспособным веществом. Она реагирует со многими простыми веществами, как металлами, так и неметаллами, с оксидами, галогенидами и другими классами веществ.

Вода легко входит во внутреннюю сферу комплексных соединений, выступая в роли лиганда. В частности, многие гидратированные катионы переходят из растворов в кристаллы солей, образуя кристаллогидраты.

Наконец, вода является прекрасным катализатором большинства окислительно-восстановительных реакций.

Помимо оксида, водород образует еще одно соединение с кислородом — пероксид водорода H_2O_2 . Возможность его образования и свойства в большей мере определяются свойствами кислорода, чем водорода (см. параграф 19.2).



● — протон ○ — атом кислорода

Рис. 18.3. Фрагмент кристаллической структуры льда

18.3. Элементы 1-й группы. Натрий

В отличие от водорода, у которого есть только одна $1s$ -АО, элементы 1-й группы (щелочные металлы) имеют один валентный электрон и четыре АО — одну ns - и три np -. Хотя валентный электрон находится на ns -АО, вакантные np -АО используются при образовании координационных связей.

Типичным представителем этой группы элементов является натрий.

В природе натрия достаточно много — около 2,5% массы земной коры. В основном он содержится в виде NaCl в океанской воде (~27 г/л) и залежах каменной соли. Калия в природе примерно столько же (2,6%), но он более рассеян, остальные элементы — редкие.

Получают натрий, как и другие щелочные металлы, электролизом расплава хлорида или гидроксида:



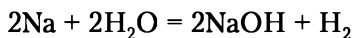
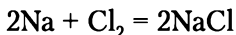
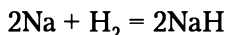
В свободном состоянии натрий — мягкий, легкоплавкий ($T_{\text{пл}} = 98^\circ\text{C}$) серебристый металл, чрезвычайно легко окисляющийся на воздухе и реагирующий с водой. Хранят его либо в запаянных сосудах, либо под слоем керосина.

Энергия ионизации атомов натрия невелика (492 кДж), и они легко отдают электроны, превращаясь в однозарядные катионы.

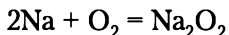
Металлический натрий проявляет сильные восстановительные свойства.

В своих соединениях натрий находится исключительно в состоянии одновалентных катионов Na^+ . В водных растворах эти ионы гидратированы и существуют в форме не слишком устойчивых аквакомплексов $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

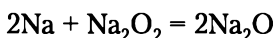
Реакционная способность натрия очень велика. Он непосредственно реагирует с большинством неметаллов, образует сплавы и соединения с многими металлами, легко восстанавливает водород из воды:



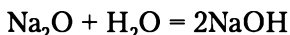
При сгорании в кислороде или на воздухе натрий образует не оксид, а пероксид (см. параграф 19.2):



Оксид натрия получают, нагревая Na_2O_2 с металлом:



Оксид натрия энергично взаимодействует с водой, образуя гидроксид:



Гидроксид натрия — едкий натр или каустическая сода — сильная щелочь, широко используемая в промышленности.

Практически все соли натрия хорошо растворимы в воде, причем ион $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ не подвергается гидролизу. Наибольшее значение имеют хлорид натрия NaCl , *поваренная соль* — основной природный источник натрия, карбонат и гидрокарбонат натрия, известные под общим названием *сода*. Различают кристаллическую соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кальцинированную соду Na_2CO_3 и питьевую соду NaHCO_3 . Сода широко используется в стекольном, мыловаренном, текстильном производствах и в быту.

Остальные элементы 1-й группы подобны натрию. Тяжелые элементы еще более химически активны и в своих соединениях существуют только в форме катионов M^+ . Литий заметно отличается от других тем, что в ряде литий-органических соединений, например $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$, может образовывать связи, по характеру приближающиеся к ковалентным. Его аквакатион $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ более устойчив, чем аквакатион натрия, и обычно переходит в твердые соли (кристаллогидраты). Некоторые соли лития (карбонат, фторид) малорастворимы. Литий — единственный из металлов, который реагирует с азотом при стандартных условиях с образованием нитрида Li_3N .

18.4. Элементы 2-й группы. Кальций

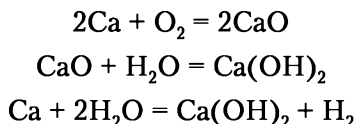
В атомах элементов 2-й группы на *ns*-АО находится два электрона, т.е. она заполнена полностью. Исходя из этого можно ожидать повышенной инертности элементов, однако наличие близко лежащих *np*-АО позволяет электронам легко переходить на гибридные *sp*-орбитали и участвовать в образовании двух связей. Такой переход характерен для первого элемента



группы — бериллия и, отчасти, для магния. Остальные элементы ковалентных связей практически не образуют и в своих соединениях находятся исключительно в форме двухзарядных катионов M^{2+} . Эти элементы — Ca, Sr, Ba — объединены общим названием *щелочноземельные металлы*. Наиболее важным из них является кальций.

По содержанию в земной коре кальций занимает третье место среди металлов после алюминия и железа. Основное его количество сосредоточено в форме *кальцита* $CaCO_3$ (*мел, мрамор, известняк*).

Получают кальций, как и другие щелочноземельные металлы, электролизом расплавленного хлорида. В свободном состоянии кальций — блестящий серебристый металл, быстро тускнеющий на воздухе из-за реакций с кислородом и влагой:



Хранят кальций, подобно натрию, без доступа воздуха.

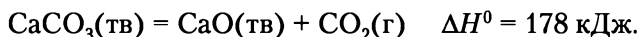
Кальций является важным биогенным элементом — на основе $CaCO_3$ строится скелет беспозвоночных, а на основе $Ca_3(PO_4)_2$ — позвоночных животных.

В кристаллической решетке металлического кальция связь между атомами осуществляется не одним, как у натрия, а двумя электронами (см. параграф 6.4), что определяет и более высокую температуру плавления кальция ($842^\circ C$), и большую твердость.

В своих соединениях кальций существует исключительно в состоянии Ca^{2+} . Энергия ионных кристаллических решеток, образованных двухзарядными катионами, велика и не всегда перекрывается энергией гидратации ионов. Поэтому многие соли кальция тугоплавки и малорастворимы. К их числу относятся $CaCO_3$, CaF_2 , $Ca_3(PO_4)_2$.

Реакционная способность кальция очень велика. Подобно натрию, он уже при обычных условиях легко реагирует с водой и некоторыми неметаллами — кислородом, галогенами.

Оксид кальция — *негашеную известь* — получают в громадных количествах разложением карбоната



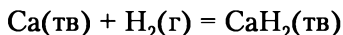
Константа равновесия равна единице при $\sim 1100 \text{ K}$, и процесс легко идет при $800\text{--}900^\circ C$. Оксид кальция термически чрезвычайно устойчив, температура его плавления превышает $2500^\circ C$. С водой он легко и экзотермически реагирует, образуя гидроксид:



Хотя растворимость $Ca(OH)_2$ невелика ($\approx 0,02$ моль/л), его растворы имеют отчетливую щелочную реакцию (в насыщенном растворе $pH = 12$). Гидроксид кальция — *гашеная известь* — широко применяется в строительстве в качестве вяжущего материала. Суспензия $Ca(OH)_2$ в воде — *известковое молоко* — используется в промышленности как наиболее дешевая щелочь.



Кальций легко реагирует не только с кислородом, но и горит в водороде, образуя гидрид:



Соли кальция с однозарядными анионами — Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- — хорошо растворимы, но CaF_2 (минерал *флюорит*) практически нерастворим.

Важное значение имеет равновесие



В избытке CO_2 образуется более растворимый гидрокарбонат, но уменьшение парциального давления CO_2 ведет к сдвигу равновесия влево и выделению нерастворимого карбоната. Это равновесие в значительной степени определяет жесткость воды, лежит в основе карстовых явлений, позволяет кораллам создавать острова в океане, а птицам окружать яйца защитной скорлупой.

Более тяжелые, чем кальций, элементы 2-й группы — Sr, Ba, Ra — подобны кальцию, но химически активнее его. Более легкие — Be и Mg — заметно отличаются большей склонностью к образованию ковалентных связей. В частности, Mg, подобно Li, образует большое число *магнийорганических соединений*, например $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$. Оксид бериллия практически не реагирует с водой, и поверхностная пленка BeO защищает металл (подобно алюминию) от дальнейшего окисления. Сплавы на основе бериллия и магния используются как очень легкие конструкционные материалы.

Соединения бериллия и бария крайне ядовиты!

Резюме

Свойства элементов, в атомах которых присутствуют только s-валентные электроны, конечно, отличаются от свойств остальных элементов. Необходимо понимать, почему свойства водорода так резко отличаются от свойств остальных элементов группы и как меняются свойства элементов по мере увеличения заряда ядра при движении по группе сверху вниз.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Если гидридный анион взаимодействует с кислым раствором, то реакцию можно записать так: $\text{H}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2 \uparrow$. А как записать его реакцию со щелочным раствором?
2. Жесткая вода содержит растворенный гидрокарбонат кальция. Для ее «смягчения» к ней добавляют немного соды, и кальций «уходит» из раствора. Что происходит?

Аналитические задания

1. Приведите примеры реакций, в которых молекулярный водород H_2 выступает: а) в роли восстановителя; б) в роли окислителя.
2. При взаимодействии с простыми веществами вода может выступать либо в роли окислителя, либо в роли восстановителя. Напишите реакции взаимодействия воды с натрием и хлором.



3. Равновесие карбонат — гидрокарбонат кальция играет важную роль в геологических и биологических процессах. Рассмотрите факторы, влияющие на смещение этого равновесия.

Задачи для самостоятельного решения

1. Исходя из электронного строения молекулы воды покажите, почему только в случае воды может существовать общая система водородных связей.

2. В ионе Na^+ валентные электроны отсутствуют. Используя метод ВС, покажите, за счет каких орбиталей координационное число иона натрия может достигать шести.

3. В промышленном производстве соды из раствора осаждается гидрокарбонат натрия, который при прокаливании (кальцинации) переходит в карбонат. Напишите реакцию кальцинации соды.



Глава 19

ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ. КИСЛОРОД

Изучив материал, изложенный в главе 19, обучающийся должен:

знать

- общую характеристику *p*-элементов;
- особенности электронного строения их атомов;
- характер изменения свойств *p*-элементов при движении по группам и периодам периодической системы;
- химические свойства кислорода, оксидов, пероксидов и супероксидов; соединений кислорода в положительных степенях окисления;

уметь

- записать схему заполнения электронами АО атома любого *p*-элемента и на этой основе предсказать и объяснить его химические свойства;

владеть

- представлениями о роли кислорода в природных процессах, строении его молекул и типах оксидов.
-

19.1. Общая характеристика *p*-элементов

Химия *p*-элементов гораздо более разнообразна, чем *s*-элементов. Это очевидно из самого простого анализа строения электронных оболочек атомов. В основном состоянии *p*-электроны располагаются на трех вырожденных АО. Если электронов мало (например, у элементов 13-й группы), то в простых веществах образуются зоны проводимости — это металлы. При небольшом числе электронов хотя бы одна *p*-орбиталь остается вакантной не только в свободных атомах, но и в соединениях, которые поэтому обладают акцепторными свойствами и являются кислотами Льюиса.

Совершенно иная картина наблюдается у элементов 17-й группы. В атомах этих элементов большинство АО занято электронными парами, и простые вещества не проявляют металлических свойств. В соединениях этих элементов атомы сохраняют неподеленные пары и выступают в роли их доноров, т.е. оснований Льюиса.

Таким образом, все *p*-элементы можно условно разделить на электронно-избыточные или неметаллы и электронно-дефицитные или металлы.

Для строения атомов электронно-избыточных элементов, расположенных в конце периодов в периодической системе, характерно наличие пар электронов на валентных АО. Спаривание электронов снижает валентные возможности атомов.

Так, атомы элементов 17-й группы в большинстве соединений образуют только одну связь с порядком (кратностью), равным единице. Электронные



пары остаются при этом неподеленными — не использованными для образования связи.

Электронно-избыточные элементы, независимо от их положения в периодической системе, характеризуются следующими общими чертами.

1. Почти полное заполнение валентных АО электронами приводит к отсутствию зон проводимости и большим значениям ΔE запрещенных зон в твердых простых веществах (см. параграф 6.4). По своим свойствам твердые простые вещества электронно-избыточных элементов — диэлектрики, неметаллы. Например, алмаз, сера, иод.

2. При наличии небольшого числа вакансий в валентной оболочке возникает тенденция к ее полному заполнению с переходом к конфигурации ближайшего благородного газа.

У электронно-избыточных элементов наблюдается большое сродство к электрону (см. параграф 2.6), и они легко образуют одноатомные анионы с конфигурацией благородного газа: Cl^- , O_2^- , N_3^- .

3. В конце периода расположены элементы с большими значениями как сродства к электрону, так и потенциала ионизации, а значит, и с высокими ЭО (см. параграф 2.9).

Для электронно-избыточных элементов характерно небольшое число партнеров, в соединениях с которыми они находятся в положительных степенях окисления.

4. Обладая высокими ЭО, электронно-избыточные элементы образуют с кислородом относительно малополярные связи, поэтому их гидроксопроизводные проявляют кислотные свойства: H_2SO_4 , HBrO_3 , H_3PO_4 (см. параграф 14.3).

5. В соединениях с электроотрицательными партнерами, особенно в соединениях с кислородом, электронно-избыточные элементы могут находиться в нескольких степенях окисления, что приводит к разнообразию кислородсодержащих анионов типа ЭО_x^{n-} .

Разумеется, элементы разных групп различаются по свойствам — стехиометрией соединений, состоянием простых веществ, реакционной способностью. Объединяет их то, что это типичные неметаллы.

p-Элементы — элементы главных подгрупп. Увеличение главного квантового числа валентных электронов при движении сверху вниз по главным подгруппам периодической системы приводит к следующим эффектам (см. параграф 17.7):

1) уменьшению энергии связи электронов с ядром, что способствует образованию катионов;

2) сближению энергии *np*- и *nd*-АО, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны в твердых простых веществах;

3) появление первых *d*-, и особенно *f*-электронов в электронном остове атомов заметно увеличивает разницу в экранировании *ns*- и *np*-электронов, в результате *ns*-электроны участвуют в образовании связи труднее, чем *np*-электроны. Особенно ярко эта разница проявляется на *6s*- и *6p*-электронах.

Первые два эффекта приводят к тому, что простые вещества тяжелых элементов оказываются металлами и ведут себя как электронно-дефицитные элементы независимо от номера группы. Естественно, чем меньше номер группы, т.е. чем меньше валентных электронов, тем при меньших *n* проявляются металлические свойства простых веществ.



В результате граница между «металлическими» и «неметаллическими» *p*-элементами в периодической системе проходит по диагонали сверху вниз направо, между бором и алюминием, кремнием и германием, мышьяком и сурьмой, теллуром и полонием. Элементы, расположенные ниже этой диагонали, являются электронно-дефицитными.

Подобно тому, как электронно-избыточные элементы Cl, S, P, находясь в разных группах, имеют общие черты, так и все электронно-дефицитные элементы характеризуются некоторой общностью свойств.

Общими чертами электронно-дефицитных *p*-элементов являются следующие.

1. Наличие близких по энергии *np*- и *nd*-АО, небольшие значения ΔE запрещенных зон в твердых простых веществах. В результате простые вещества электронно-дефицитных *p*-элементов обладают металлическими свойствами.

2. Относительно небольшие потенциалы ионизации и способность существовать в кристаллических решетках и в водных растворах (в гидратированной форме) в виде одноатомных катионов, например Al^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} .

3. Небольшая электроотрицательность и поэтому малое число партнеров, в соединениях с которыми эти элементы могут находиться в отрицательных степенях окисления. Обычно такие соединения являются металлическими фазами, и для них представление о степенях окисления элементов теряет смысл. Например: Mg_5Ga_2 , Na_4Sn_3 .

4. Амфотерные свойства оксидов легких и основные свойства оксидов тяжелых элементов. Тенденция к существованию в водных растворах в катионной форме, например в виде гидратированных катионов $\text{Al}^{3+}(\text{водн})$, $\text{Sn}(\text{OH})^+(\text{водн})$, $\text{BiO}^+(\text{водн})$.

5. В отличие от электронно-избыточных элементов, способных существовать в своих соединениях в разных и зачастую в многочисленных степенях окисления, для электронно-дефицитных элементов характерны одна или две степени окисления. Первая равна номеру группы, другая на две единицы меньше: Al(III), Tl(III) и Tl(I), Sn(IV) и Sn(II), Bi(V) и Bi(III).

6. Катионы электронно-дефицитных *p*-элементов, имеющие вакантными все *np*- и *nd*-АО, весьма склонны к образованию комплексных соединений и зачастую являются сильными кислотами Льюиса.

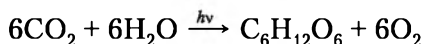
Мы рассмотрим важнейшие свойства наиболее характерных *p*-элементов: во-первых, конечно, кислорода; затем электронно-избыточных неметаллов — хлора, серы, фосфора; далее углерода, у которого число электронов равно числу атомных орбиталей, и его соседей — электронно-избыточного азота и электронно-дефицитного бора; наконец, типичных металлов — алюминия, олова, свинца и висмута.

19.2. Химические свойства кислорода

Атом кислорода в основном состоянии имеет конфигурацию $2s^2p^4$ с двумя неспаренными *p*-электронами и двумя неподеленными парами. По своей электроотрицательности (3,5) кислород занимает второе место после фтора. Это означает, что во всех своих соединениях (кроме фторидов) кислород может находиться только в состоянии с отрицательной степенью окисления.

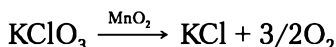


На Земле кислород — самый распространенный элемент: на его долю приходится почти половина (49,5%) общей массы земной коры. Считается, что в процессе образования планеты Земля кислород был полностью связан в соединения. Наличие его в атмосфере обусловлено жизнедеятельностью растений — эндотермической реакцией фотосинтеза, протекающей за счет энергии солнечного излучения:

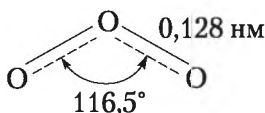


Существуют две аллотропные модификации простого вещества: термодинамически устойчивая форма O_2 — диоксиген, молекулярный кислород или просто кислород, и O_3 — триоксиген или *озон*. Электронное строение молекулы O_2 рассмотрено в параграфе 3.4. Парамагнитная молекула имеет два неспаренных электрона, порядок связи в ней равен двум, что определяет большую прочность связи, равную 494 кДж/моль. Кислород — практически бесцветный газ без запаха и вкуса. Межмолекулярные связи в кислороде слабы, и он конденсируется в голубую жидкость лишь при -183°C ($T_{\text{пл}} = -219^\circ\text{C}$).

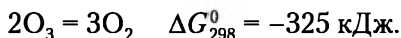
Получают чистый кислород в основном фракционной перегонкой жидкого воздуха и хранят в стальных баллонах под давлением 15 МПа. В лабораторных условиях небольшие количества очень чистого кислорода получают термическим разложением некоторых солей:



Молекула озона имеет угловую конфигурацию:

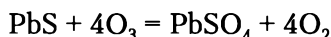


Длина связей в молекуле ближе к длине двойной связи $\text{O}=\text{O}$ (0,121 нм), чем одинарной —O—O— (0,149 нм), что свидетельствует о неравноценности центрального и концевых атомов и позволяет приписать центральному атому степень окисления +4. Озон термодинамически неустойчив:



В природе он образуется при грозовых разрядах и за счет фотохимических реакций, идущих под действием ультрафиолетового излучения Солнца. В результате в верхних слоях атмосферы существует область с повышенным содержанием озона — озоновый слой, который имеет исключительно важное экологическое значение (см. параграф 39.3).

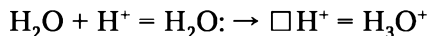
Получают озон действием тихого электрического разряда на сухой кислород. Озон является очень сильным окислителем: в его атмосфере самовоспламеняются многие органические вещества, он легко окисляет медь, ртуть, серебро и превращает сульфиды в сульфаты:



При малых концентрациях ($< 0,1$ мкг/л) озон благотворно действует на человека, но при содержании в воздухе > 2 мкг/л вызывает серьезные отравления.

Наличие в атоме кислорода двух неспаренных электронов позволяет ему образовывать две ковалентные связи: кратные с одним партнером, например $S=O$, в молекулах SO_2 и SO_3 (см. параграф 21.3) или одинарные с двумя партнерами, например $P-O-P$ в молекулах P_4O_6 или P_4O_{10} (см. параграф 22.3). Хотя в обоих случаях степень окисления кислорода одна и та же (-2), состояния его различны: в первом случае координационное число равно единице, во втором — двум.





Если атом кислорода выступает в роли основания Льюиса, его координационное число может быть повышено до трех. Наиболее важным из продуктов такого взаимодействия является *ион гидроксония*, получающийся при взаимодействии кислорода воды с протоном:



В твердых соединениях с такими элементами, которые легко образуют небольшие по размеру катионы, кислород существует в виде двухзарядного аниона O^{2-} . Это, например, оксиды лития Li_2O , магния MgO , алюминия Al_2O_3 .

Поскольку связь в молекуле O_2 кратная, возможно существование соединений, в которых одна из связей $O-O$ сохраняется. Эта так называемая *пероксидная группировка* существует в пероксиде водорода H_2O_2 , пероксиде натрия Na_2O_2 и целом ряде других соединений.

При ионизации молекулы O_2 возникают достаточно стабильные ионы, которым соответствуют хорошо изученные соединения. Ниже показаны распределение электронов на π -разрыхляющих МО, порядок связи и ее энергия для четырех частиц: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} (заселенность остальных МО во всех частицах одинаковая).

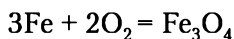
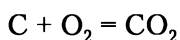
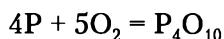
Частица	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
π_x^*, π_y^* -МО				
Порядок связи	2,5	2	1,5	1
Длина связи, нм	0,112	0,121	0,132	0,149
Энергия связи, кДж/моль	642	494	394	210

Как очевидно из приведенных данных, удаление электрона из молекулы O_2 упрочняет связь, а присоединение — ослабляет.

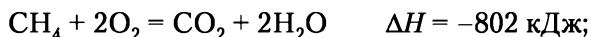
Реакционная способность кислорода сильно зависит от температуры. При стандартных условиях из-за большой энергии связи $O=O$ сухой кислород кинетически инертен и практически не взаимодействует с другими веществами. Вода, даже в виде следов, катализирует многие реакции, в частности реакции окисления металлов.

При нагревании уже до $200-400^\circ C$ кислород активно реагирует с большинством химических элементов и со многими веществами, способными окисляться. Реакции с участием кислорода, как правило, экзотермичны и во многих случаях протекают в режиме *горения* — самоподдерживающегося процесса, сопровождающегося выделением теплоты и света в форме пламени.

Например, в кислороде сгорают фосфор, углерод, железо и т.д.:



В некоторых случаях (цепные реакции, см. параграф 11.4) скорость взаимодействия так велика, что происходит взрыв. Например, со взрывом реагируют смеси кислорода с водородом, метаном, оксидом углерода(II):



Взрывоопасны смеси воздуха с угольной пылью, с мукой и с другими горючими мелкодисперсными материалами.

В земных условиях именно взаимодействие с атмосферным кислородом того или иного вещества определяет возможность его существования, использования, хранения. Так, например, триметилалюминий $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ самовозгорается на воздухе, и его существование в контакте с воздухом невозможно; углеводороды не самовозгораются, но горят на воздухе и могут быть использованы как источник энергии; серебро и золото не реагируют с кислородом и потому встречаются в природе в самородном состоянии, но многие металлы (щелочные, щелочноземельные, лантаноиды) быстро окисляются и могут храниться только без доступа воздуха.

19.3. Оксиды

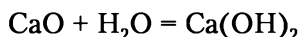
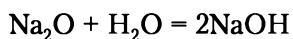
Известны оксиды всех элементов, кроме трех благородных газов — He, Ne, Ar.

-
- **Оксидами** называются бинарные соединения кислорода, в которых он находится в степени окисления -2 .
-

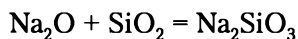
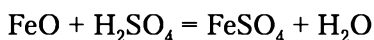
Большинство элементов реагируют с кислородом непосредственно, но для некоторых, например Au, Pt, Cl, Xe, оксиды получаются только косвенным путем. Многие элементы образуют по несколько оксидов, например, известно шесть оксидов азота (см. параграф 23.3), пять оксидов хлора (см. параграф 20.3), пять оксидов марганца (см. параграф 28.3). Твердые оксиды металлов часто образуют фазы переменного состава.

По отношению друг к другу, в том числе и к воде, оксиды делятся на основные, кислотные, амфотерные и безразличные.

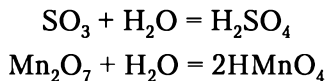
Типичными *основными оксидами* являются оксиды элементов 1-й и 2-й групп — Na_2O , CaO , и оксиды всех металлов в низких (1, 2) степенях окисления, например Tl_2O , Cu_2O , FeO , MnO . Из основных оксидов непосредственно с водой реагируют только оксиды щелочных, щелочноземельных металлов и оксид таллия(I), при этом образуются основания:



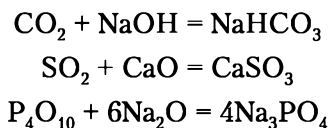
Однако все основные оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей:



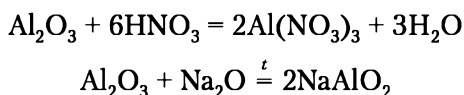
Типичными *кислотными оксидами* являются оксиды неметаллов — SO_2 , CO_2 , P_4O_{10} , и *d*-элементов в высоких (5–8) степенях окисления — Ta_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 . Многие кислотные оксиды непосредственно соединяются с водой, образуя кислоты:



Некоторые кислотные оксиды (SiO_2 , MoO_3) с водой не взаимодействуют, однако все они реагируют с основаниями и основными оксидами с образованием солей:

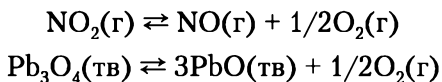


Оксиды многих металлов, в степенях окисления 3–4 проявляют как основные, так и кислотные свойства. Такие оксиды называются *амфотерными*:

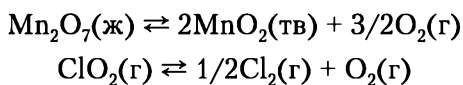


Наконец, некоторые оксиды неметаллов в низких степенях окисления, например NO , S_2O , IO , не образуют ни кислот, ни оснований, ни солей. Их называют безразличными или несолеобразующими.

Окислительно-восстановительные свойства оксидов определяются в первую очередь свойствами того элемента, с которым связан кислород, и будут рассмотрены при обсуждении свойств соответствующих элементов. Сам же кислород, находясь в крайней отрицательной степени окисления –2, может только окисляться, переходя в свободное состояние. Зачастую такое окисление происходит внутри молекулы оксида, и тогда он разлагается с выделением кислорода. Поскольку кислород газообразен, ΔS^0 таких реакций, как правило, положительно и характер разложения определяется знаком ΔH^0 . Реакции могут протекать обратимо ($\Delta H > 0$):

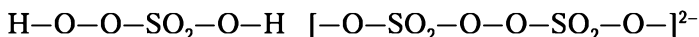


или необратимо ($\Delta H < 0$):



19.4. Пероксиды и супероксиды

Пероксиды содержат группировку —O—O—, например в пероксосульфат-ионе:

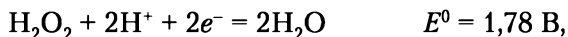
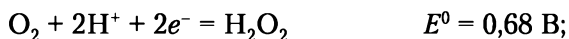


В пероксидах металлов она существует в виде иона O_2^{2-} : Na_2O_2 , BaO_2 , ZnO_2 . Наиболее важным представителем пероксидов является *пероксид во-*

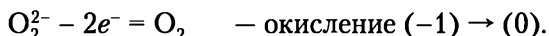
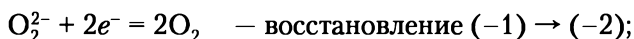


дорода Н—О—О—Н. В чистом виде H_2O_2 — неустойчивая жидкость, постепенно разлагающаяся на воду и кислород. Обычно используют ее водные растворы: 30%-ный раствор — *пергидроль*, или 3–5%-ный, известный как *раствор перекиси водорода*.

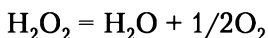
Кислород в пероксиде находится в состоянии окисления -1 и, как это очевидно из восстановительных потенциалов (см. параграф 16.4):



для пероксида водорода в водных растворах возможны три случая окислительно-восстановительных превращений:

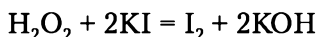


Диспропорционирование пероксида водорода



при комнатной температуре идет, но некоторые твердые оксиды (MnO_2 , PbO_2), платина и ионы тяжелых металлов активно катализируют его. Так же действует освещение. Поэтому растворы пероксида водорода хранят в темноте и на холоде.

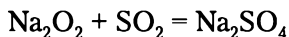
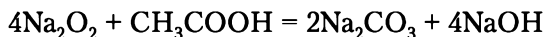
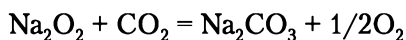
При действии восстановителей пероксидный кислород восстанавливается до степени окисления -2 :



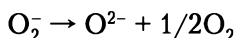
а сильные окислители окисляют его до свободного кислорода:



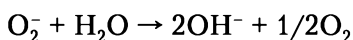
Аналогичные реакции характерны и для пероксидов металлов:



Молекула O_2 может присоединить электрон и перейти в супероксидный ион O_2^- . При действии сильных положительных полей, которые создают небольшие многозарядные катионы, ион O_2^- легко поляризуется и диспропорционирует:



Поэтому реально существуют супероксиды только с большими однозарядными катионами: KO_2 , RbO_2 и CsO_2 . При взаимодействии с водой супероксидный ион моментально разлагается:



Все супероксиды — очень сильные окислители.



19.5. Соединения кислорода в положительных степенях окисления

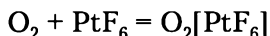
Положительные степени окисления +1 и +2 кислород проявляет только при взаимодействии с фтором и фторидами. При пропускании фтора через разбавленный раствор щелочи образуется дифторид кислорода:



Это ядовитый газ с температурой кипения -145°C , сильный фторирующий агент. Низкая температура кипения свидетельствует о ковалентном характере связи $\text{O}-\text{F}$.

Соединение O_2F_2 — диоксидифтор — получается действием электрического разряда на смесь фтора с кислородом при низких температурах. Выше -50°C он быстро разлагается на O_2 и F_2 . По своему строению молекулы OF_2 и O_2F_2 похожи на H_2O и H_2O_2 .

Ион O_2^+ — диоксигенил — впервые получен в 1962 г. при реакции кислорода с гексафторидом платины:



Гексафторплатинат(V) диоксигенила — солеподобное вещество красного цвета с температурой плавления 219°C . Аналогичные соединения типа O_2RF_6 получены и с другими элементами.

Рассмотрев свойства кислорода, перейдем теперь к другим типичным электронно-избыточным элементам.

Резюме

За исключением водорода, все неметаллы являются *p*-элементами. Они обладают высокой электроотрицательностью и образуют большинство наиболее известных анионов. В земных условиях три *p*-элемента играют исключительную роль: кислород, углерод и кремний. Именно с кислорода удобно начинать рассмотрение химии *p*-элементов.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Как будут взаимодействовать оксиды — типично кислотный (SO_3), типично основной (CaO) и типично амфотерный (Al_2O_3) с водными растворами кислоты (HCl) и щелочи (NaOH)? Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Как объяснить тот факт, что сухой кислород проявляет активность только при нагревании, а при комнатной температуре практически не реакционноспособен?

Аналитические задания

1. Элемент А является электронно-дефицитным, а элемент В — электронно-избыточным. Обрисуйте в общих чертах химические свойства каждого элемента.
2. Перечислите все формы, в которых кислород может существовать в своих соединениях.
3. Объясните, почему молекула озона имеет уголковую форму.



Задачи для самостоятельного решения

1. Постройте схемы МО для частиц O_2 , O_2^- и O_2^+ . Предскажите, в какой частице энергия связи наибольшая.
2. Найдите соотношение пероксида натрия и супероксида калия в смеси, которая, поглощая углекислый газ, выделяет равный объем кислорода.
3. Определите степень окисления платины в гексафтороплатинате диоксигенила $O_2[PtF_6]$.



Глава 20

ХИМИЯ ХЛОРА

Изучив материал, изложенный в главе 20, обучающийся должен:

знать

- свойства хлора (элемента и простого вещества);
- строение электронной оболочки атома хлора;
- химические свойства хлороводорода и кислородных соединений хлора;
- общую характеристику элементов 17-й группы;

уметь

- записывать формулы соединений хлора с водородом, кислородом, галогенами;
- составлять уравнения обменных и окислительно-восстановительных реакций с участием соединений хлора;

- представлять общую характеристику элементов 17-й группы;

владеть

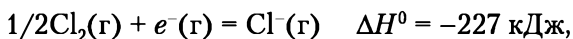
- правилами определения характера связей, образуемых хлором в соединениях с водородом, кислородом, металлами;
- представлениями об устойчивости соединений хлора в водных растворах;
- представлениями о роли хлора в химических производствах.

20.1. Элемент и простое вещество

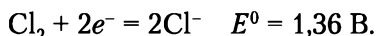
Валентная оболочка атома хлора в основном состоянии имеет конфигурацию $3s^2p^5$ — на четырех АО находится семь электронов. До конфигурации аргона, т.е. до полного заполнения электронной оболочки, ему не хватает одного электрона. Атомы хлора присоединяют электроны и переходят в ионы Cl^- с выделением 345 кДж/моль. Из всех элементов хлор имеет самое большое сродство атома к электрону. Наоборот, отрыв электрона от атома с почти полностью заполненной оболочкой требует очень большой энергии (1255 кДж/моль). Поэтому хлор не образует катиона Cl^+ .

При стандартных условиях атомы хлора не способны к самостоятельному существованию, и простое вещество хлор состоит из молекул Cl_2 .

Энтальпия реакции



которая характеризует возможность молекулярного хлора принять электрон, достаточно велика, и газообразный хлор проявляет сильные окислительные свойства. Точно так же хлор ведет себя и в водном растворе, как это очевидно из значения его восстановительного потенциала:



При обычных условиях хлор — газ желто-зеленого цвета с резким запахом, сильно раздражающий слизистую оболочку дыхательных путей.



Основная масса соединений хлора относится к классу хлоридов, в которых хлор находится в степени окисления -1 . Большинство элементов реагирует с хлором непосредственно:



Некоторые простые вещества — фосфор, натрий, сурьма — самовозгораются в атмосфере хлора.

Вода катализирует реакции с участием хлора. Например, хорошо осушенный хлор при стандартных условиях практически не реагирует со многими металлами, в частности с железом. Это позволяет хранить хлор в сжиженном состоянии в стальных баллонах.

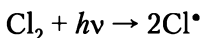
Помимо хлоридов, хлор образует соединения, в которых он находится в положительных степенях окисления, в основном — нечетных. Это оксиды, фториды и нитрид хлора — Cl_3N , а также их производные.

Хлор широко применяется в промышленности в качестве сильного и дешевого окислителя. Он используется в органическом синтезе, в производстве хлорной извести, для отбеливания целлюлозы, для обеззараживания питьевой воды. Значительное количество хлора потребляется при получении цветных металлов методом хлорной металлургии (см. параграф 38.1).

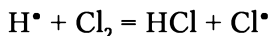
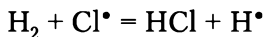
20.2. Хлороводород

Соединение хлора с водородом HCl — хлороводород, при обычных условиях бесцветный газ с резким запахом, сильно раздражающий дыхательные пути.

Реакция хлора с водородом, заторможенная кинетически при стандартных условиях, начинает развиваться при нагревании, при освещении ультрафиолетовыми лучами или при пропускании электрического искры и протекает со взрывом по цепному механизму (см. параграф 11.5). Зарождение цепи происходит в результате распада молекулы хлора:



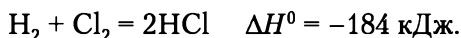
далее следует развитие цепи:



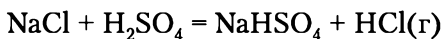
Обрыв цепи возможен либо на стенках сосуда, либо в результате тройного столкновения, когда частица X уносит избыточную энергию:



Суммарный процесс сопровождается большим выделением энергии:



Помимо синтеза из простых веществ, хлороводород получают при действии серной кислоты на хлориды, обычно на хлорид натрия:



Хлороводород очень хорошо растворим в воде. При комнатной температуре в одном объеме воды растворяется около 450 объемов HCl . В растворе хлороводород практически полностью диссоциирует на ионы:



Такой раствор обладает кислотными свойствами и называется хлороводородной или *соляной кислотой*. Хлорид-ион в растворе обладает лишь слабыми восстановительными свойствами.

20.3. Кислородные соединения хлора

С кислородом хлор непосредственно не реагирует, но его оксиды могут быть получены косвенным путем. Известны Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 и Cl_2O_7 . Все они неустойчивы и легко (часто со взрывом) разлагаются на простые вещества. При взаимодействии с водой оксиды хлора образуют кислоты. Известны четыре оксохлората водорода:

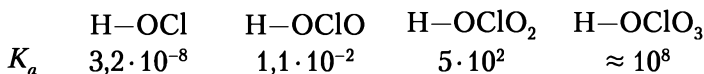
HClO — оксохлорат(I) водорода, хлорноватистая кислота;

HClO_2 — оксохлорат(III) водорода, хлористая кислота;

HClO_3 — оксохлорат(V) водорода, хлорноватая кислота;

HClO_4 — оксохлорат(VII) водорода, хлорная кислота.

Из них только хлорная кислота получена как индивидуальное вещество. При обычных условиях HClO_4 — бесцветная подвижная жидкость, термически неустойчивая и взрывоопасная. Остальные кислоты известны только в растворах, и их сила растет при повышении степени окисления хлора. Константы диссоциации кислот хлора меняются следующим образом:



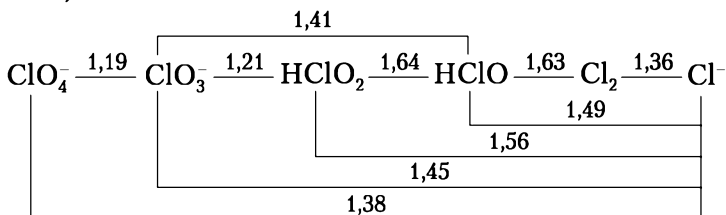
Хлорная кислота — одна из самых сильных неорганических кислот.

Поскольку большинство кислородных кислот хлора неустойчиво и существует только в растворах, химические свойства их самих и образуемых ими солей определяются прежде всего состоянием и устойчивостью соответствующих анионов в кислых, нейтральных и щелочных растворах.

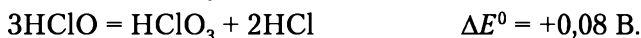
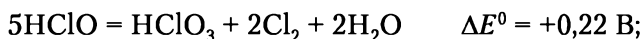
20.4. Поведение соединений хлора в водных растворах

Практически все кислородсодержащие соединения хлора проявляют в растворах сильные окислительные свойства. Если восстановитель в растворе отсутствует, то часто происходит окисление воды или протекают процессы диспропорционирования.

В упрощенном варианте схема восстановительных потенциалов для системы оксохлоратных ионов в стандартном кислом растворе выглядит так (E^0 , В; $\text{pH} = 0$):



Рассмотрим процессы, которые могут самопроизвольно протекать в растворе, например, HClO . Прежде всего, отметим, что в стандартном кислом растворе с $\text{pH} = 0$ ионов ClO^- практически нет, так как константа диссоциации HClO слишком мала. При отсутствии других веществ молекулы HClO могут участвовать в двух окислительно-восстановительных реакциях: либо друг с другом, т.е. диспропорционировать, либо с молекулами воды. Как показано в параграфе 16.5, реакция диспропорционирования термодинамически разрешена, если потенциал полуреакции восстановления вещества (уменьшения степени окисления, число справа от формулы) более положителен, чем потенциал полуреакции его окисления (повышения степени окисления, число слева от формулы). Из схемы потенциалов очевидно, что разрешены две реакции:

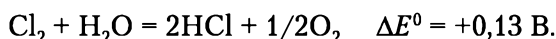


Далее видно, что HClO в растворе окисляет воду, поскольку потенциал восстановления кислорода (1,23 В) меньше, чем HClO (1,63 В) (см. параграф 16.6). Таким образом, хлорноватистая кислота в водных растворах термодинамически неустойчива.

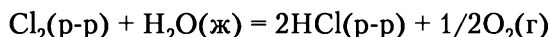
Анализ схемы потенциалов показывает, что с позиций термодинамики в системе $\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O—H}^+$ должны протекать следующие процессы диспропорционирования кислот хлора:



Кроме того, поскольку все потенциалы более положительны, чем потенциал восстановления кислорода, каждый из участников системы должен окислять воду, в частности

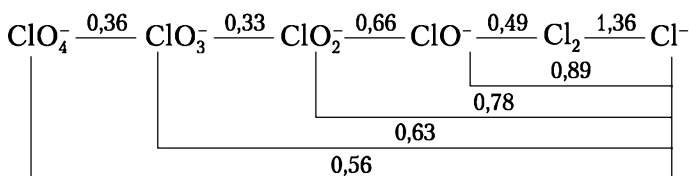


Таким образом, взаимодействие хлора с водой в кислом растворе с учетом всех процессов диспропорционирования отражается реакцией



и термодинамически устойчив только ион Cl^- .

В щелочной среде потенциалы полуреакций, включающих ионы водорода, становятся менее положительными, тогда как E^0 перехода $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ сохраняется неизменным ($E_{\text{щ}}^0$, В; $\text{pH} = 14$):



Из этой схемы следует, что в щелочном растворе не только оксохлоратные анионы, но и сам хлор должен диспропорционировать:

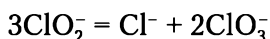
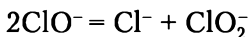


Если в кислой среде хлор должен окислять воду, то в щелочной он должен окислять гидроксид-ион, потенциал восстановления которого $E^0 = 0,41$ В:



Теперь рассмотрим те же процессы с позиций кинетики.

Очень симметричный тетраэдрический анион ClO_4^- , в котором небольшой по размеру атом хлора, несущий положительный заряд, плотно окружен отрицательно заряженными атомами кислорода, и все электроны равномерно делокализованы по всем четырем связям $\text{Cl}-\text{O}$, кинетически весьма инертен. Он не склонен обмениваться своим кислородом с молекулами воды, совершенно не гидролизуется, практически не проявляет донорных свойств и не выступает в роли лиганда в комплексах. Разбавленная хлорная кислота практически не проявляет окислительных свойств. Однако, по мере уменьшения симметрии анионов и координационного числа хлора в ряду $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}^-$ реакционная способность анионов быстро растет. Указанная последовательность в изменении реакционной способности приводит к тому, что реакция хлора с водой или со щелочью с образованием аниона ClO^- протекает быстро, но дальнейшее диспропорционирование ClO^- при комнатной температуре не идет. Повышение температуры увеличивает скорость реакций, и в горячих растворах гипохлоритный анион быстро переходит в хлоритный, а затем и в хлоратный:



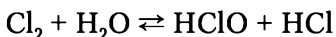
Однако перхлоратный анион и при таких условиях не образуется. Его можно получить, нагревая хлораты без катализаторов выше температуры плавления. Например, при температуре 400°C хлорат калия — бертолетова соль — медленно диспропорционирует:



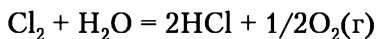
С позиции кинетики важно еще одно обстоятельство. Известно, что зарождение новой фазы — всегда процесс относительно медленный. Поэтому реакции окисления воды или гидроксид-иона, сопровождающиеся образованием в растворе и выделением газообразного кислорода, протекают медленнее, чем полностью гомогенные реакции диспропорционирования.

Таким образом, совокупность термодинамических и кинетических факторов приводит к следующим реальным взаимодействиям в системе $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

При насыщении чистой воды ($\text{pH} = 7$) хлором на холоду ($0-20^\circ\text{C}$) хлор диспропорционирует с образованием сильной кислоты HCl . При этом кислотность среды возрастает, pH уменьшается, потенциал перехода $\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ увеличивается от 1,06 В при $\text{pH} = 7$ до 1,36 В при $\text{pH} = 4,5$, и ΔE диспропорционирования становится равным нулю. В результате при растворении хлора в холодной воде быстро устанавливается равновесие

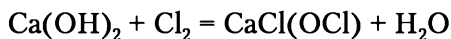


При хранении такого раствора медленно идет реакция



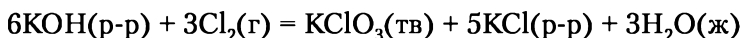
Увеличение концентрации HCl и уменьшение концентрации хлора приводят к смещению первого равновесия влево. В результате со временем из раствора выделяется кислород, а концентрация HClO уменьшается. Солнечный свет является хорошим катализатором второй реакции, и раствор хлора в воде — хлорная вода — на свету довольно быстро разлагается.

При действии хлора на холодный раствор щелочи получаются соли хлорноватистой кислоты — *гипохлориты*. В частности, в промышленности таким образом получают громадные количества *белильной извести*:



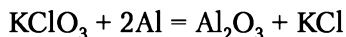
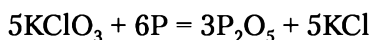
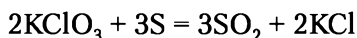
Двухкислотное основание Ca(OH)_2 дает смешанную соль с обеими образующимися кислотами $\text{ClO}-\text{Ca}-\text{Cl}$.

При действии хлора на горячий ($70-80^\circ\text{C}$) раствор щелочи получаются соли хлорноватой кислоты — *хлораты*. Например:



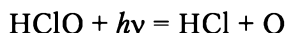
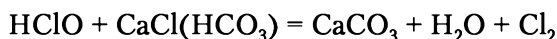
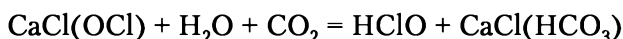
Образующаяся бертолетова соль относительно малорастворима и выпадает в осадок.

Соли кислородных кислот хлора более устойчивы, чем сами кислоты, но при повышенных температурах и они являются сильными окислителями. Так, например, смеси KClO_3 с углеродом, серой, фосфором, алюминием или органическими веществами при поджигании сгорают с яркой вспышкой, а при ударе — взрываются:



Хлорат калия используется в спичечном производстве — головка спички содержит KClO_3 и какой-либо восстановитель — обычно серу или сульфиды. На коробок наносят слой, содержащий красный фосфор и стеклянный порошок. Теплоты, выделяющейся при трении головки об эту шероховатую поверхность, достаточно для воспламенения крупинки фосфора, от которых загорается смесь головки. Хлораты, как и перхлораты, в смеси с органическими веществами (с сахаром) или металлами (Mg , Al) являются неременной составной частью твердотопливных ускорителей для ракет, а также бенгальских огней и других пиротехнических устройств.

Из других солей наиболее широко производится и применяется смешанная соль хлорид-гипохлорит кальция CaCl(OCl) — белильная известь. Ее применение основано на том, что уже в слабокислых растворах, получающихся при действии атмосферного CO_2 , происходит выделение хлорноватистой кислоты, которая затем либо реагирует с хлорид-ионом, либо разлагается под действием света:



В любом случае в системе появляется чрезвычайно сильный окислитель — сама кислота, свободный хлор или атомарный (в момент выделе-



ния) кислород. Хлорная известь широко применяется для отбеливания тканей, волокон, бумаги, для обеззараживания сточных вод, для дезинфекции и т.д.

20.4. Общая характеристика элементов 17-й группы

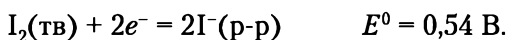
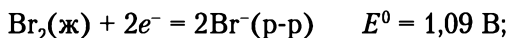
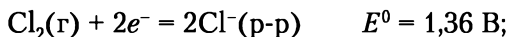
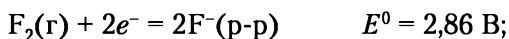
Групповое название этих элементов — *галогены* («рождающие соли») — связано с тем, что большинство их соединений с металлами, подобно хлоридам, представляют собой типичные соли. Распространенность галогенов в природе не слишком велика и уменьшается от фтора к йоду.

Изменение химических свойств в ряду $\text{At} - \text{I} - \text{Br} - \text{Cl}$ в основном определяется закономерным уменьшением размеров *ns*- и *np*-валентных орбиталей, но при переходе от хлора к фтору, кроме того, резко меняется состояние всей электронной оболочки, так как в атоме фтора отсутствуют остовные *p*-электроны и вакантные *d*-АО. Следствием этого является заметное отличие свойств фтора от свойств остальных элементов группы. В частности, энергия связи $\text{F}-\text{F}$ аномально мала (159 кДж/моль), заметно меньше, чем у хлора (242 кДж/моль) и брома (192 кДж/моль). Это делает молекулу F_2 исключительно реакционноспособной: фтор непосредственно реагирует со всеми элементами, кроме He, Ne и Ar, образуя в большинстве случаев соединения, в которых элементы находятся в максимально возможных степенях окисления: BiF_5 , SF_6 , OsF_7 , причем многие реакции со фтором идут уже при стандартных условиях.

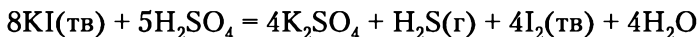
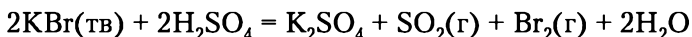
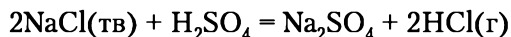
Бром и йод менее реакционноспособны, чем фтор и хлор, но все-таки и они реагируют с большинством элементов, часто при условиях, близких к стандартным.

Соединения галогенов с водородом газообразны при обычных условиях. Прочность связи $\text{H}-\text{Гал}$ уменьшается от HF к HI (569 и 298 кДж/моль). Полярность связи достаточно велика, поэтому галогеноводороды хорошо растворимы в воде. В растворах они практически нацело диссоциированы. Только фтороводород из-за большой прочности связи $\text{H}-\text{F}$ и сильных водородных связей оказывается слабой кислотой: $K_a = 6 \cdot 10^{-4}$.

Ионы Гал^- ведут себя как восстановители, сила которых растет от Cl^- к I^- , что хорошо видно из сравнения значений восстановительных потенциалов:

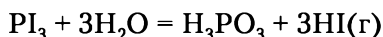
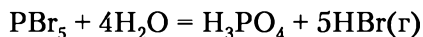


Например, ионы Br^- и I^- при реакциях с концентрированной серной кислотой ее восстанавливают, а ион Cl^- — нет:

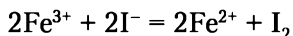


По этой причине в лабораторных условиях HBr и HI получают в основном гидролизом галогенидов неметаллов:





Ионы иода окисляются высокозарядными катионами, и высшие иодиды многих металлов не существуют в водных растворах. Например:

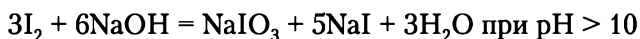
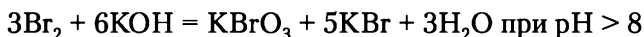


Соединения с кислородом для брома менее характерны, чем для хлора, — практически все оксиды брома неустойчивы и разлагаются уже ниже 0°C . Напротив, иод образует термодинамически устойчивый оксид I_2O_5 ($\Delta H_f^0 = -183$ кДж/моль).

Химия водных растворов для брома, иода и их соединений не столь разнообразна, как химия хлора.

В отличие от хлора фтор вообще не образует оксоанионов. Бром и иод в кислых растворах помимо простых анионов Br^- и I^- образуют оксоанионы BrO_3^- , IO_3^- и IO_4^- . Бромная кислота — HBrO_4 — менее устойчива, чем хлорная. Для иода, кроме HIO_4 , известны формы с более высокими координационными числами, в частности H_5IO_6 .

В щелочных растворах бром и иод, подобно хлору, диспропорционируют с образованием триоксогоалогенатов(V):



Все оксогоалогенатные анионы проявляют в растворах окислительные свойства, восстанавливаясь до ионов Гал^- или свободных галогенов.

Резюме

Хлор — яркий представитель *p*-элементов. Во всех своих многочисленных степенях окисления он проявляет только анионогенные свойства. Если вы поймете, как и почему меняются свойства соединений хлора в зависимости от степени окисления, то вы легко обнаружите аналогичные закономерности в химии других «типических» элементов.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Из всех атомов атом хлора имеет самое большое сродство к электрону. Как это можно объяснить?
2. Объясните, почему фтороводород, являясь одноосновной кислотой, образует кислые соли, например KHF_2 . Почему HBr не может давать таких солей?
3. Объясните, как и почему меняется сила кислот в ряду HClO , HBrO , HIO ?

Аналитические задания

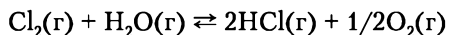
1. Рассмотрите все возможные варианты диспропорционирования HClO в зависимости от условий.
2. Хорошо известно, что галоген с меньшим атомным номером окисляет ион галогена с большим атомным номером. Используя восстановительные потенциалы галогенов, покажите, что Cl_2 может окислить I^- , но I_2 не может окислить Br^- .



Задачи для самостоятельного решения

1. Хлор можно достаточно легко последовательно окислить до HClO , HClO_2 и даже до HClO_4 . Но восстановление HClO_4 , как правило, идет сразу до HCl . Исходя из диаграммы восстановительных потенциалов объясните, почему так происходит.

2. Конкуренция хлора и кислорода как окислителей очень хорошо отражается равновесием



константа которого равна единице при 1000 К: а) определите знак ΔS реакции; б) используя формулу (12.5), найдите знак ΔH реакции; в) на основании принципа Ле Шателье рассмотрите, как будет смещаться равновесие при изменении температуры; г) укажите, в каких условиях кислород, а в каких хлор является более сильным окислителем.

3. Как меняется энергия диссоциации молекул X_2 в ряду $\text{F} - \text{I}$? Энергия диссоциации какой из молекул: F_2 или Cl_2 — нарушает монотонную последовательность в изменении энергии диссоциации?



Глава 21

ХИМИЯ СЕРЫ

Изучив материал, изложенный в главе 21, обучающийся должен:

знать

- свойства серы, строение электронной оболочки атома серы, характер связей, образуемых серой в соединениях с водородом, кислородом, металлами; общую характеристику элементов 16-й группы;

- свойства серы (элемента и простого вещества), сероводород, оксиды и кислоты серы, галогениды серы;

уметь

- написать формулы соединений серы с водородом, кислородом, галогенами;
- составлять обменные и окислительно-восстановительные реакции с участием соединений серы;

- представить общую характеристику элементов 16-й группы;

владеть

- представлениями о роли серной кислоты в химических производствах, о причинах многообразия кислот серы, об устойчивости соединений серы в водных растворах.

21.1. Элемент и простое вещество

В основном состоянии атомы серы имеют конфигурацию $3s^23p^4$ с двумя неспаренными электронами. При этом возникает возможность либо образования кратной связи в молекуле S_2 , либо одинарной связи в цепочечных структурах. В случае кислорода p - p π -связи сравнимы по энергии с p - p σ -связью, и образование кратной связи в молекуле дает больший выигрыш в энергии, чем образование цепочечных структур.

Для серы наибольший выигрыш в энергии получается при образовании замкнутой молекулы S_8 , имеющей форму короны (рис. 21.1).

Из молекул S_8 построена самая устойчивая в стандартных условиях аллотропная модификация серы — *ромбическая*. Кольца S_8 устойчивы и в расплаве (температура плавления серы — 119°C). Вблизи 150 – 160°C они начинают разрываться, и образуются цепи неопределенной длины. Если такой расплав резко охладить, вылив в холодную воду, получается резиноподобная масса — *пластическая сера*. При температуре кипения ($444,6^\circ\text{C}$) на до-

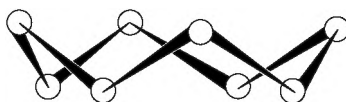


Рис. 21.1. Структура молекулы S_8

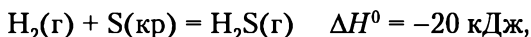
лю молекул S_8 в паре приходится около половины общего давления. Но выше 850°C пар состоит уже почти исключительно из молекул S_2 , в которых, подобно молекулам O_2 , имеется двойная связь и два неспаренных электрона. В плане это правильный восьмиугольник.

В природе значительная часть серы находится в самородном состоянии, а также в форме различных сульфатов и сульфидов. Основное количество добываемой серы перерабатывается в серную кислоту, значительная часть используется для вулканизации каучука при производстве резины. Кроме того, коллоидная сера применяется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

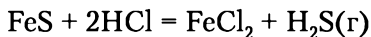
Реакционная способность серы при стандартных условиях невелика — твердофазные реакции с ее участием практически все, кроме реакции со фтором, хлором и ртутью, кинетически заторможены. Однако жидкая и паробразная сера весьма реакционноспособна и реагирует со всеми химическими элементами, кроме азота, золота, платины и, естественно, благородных газов.

21.2. Сероводород

С водородом сера образует несколько соединений с общей формулой H_2S_x , наиболее важным из которых является сероводород H_2S , а из производных других соединений — минерал пирит FeS_2 . Сероводород получают либо прямым синтезом:

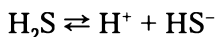


либо действуя соляной кислотой на сульфиды, чаще всего сульфид железа:

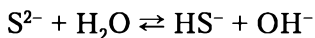


При обычных условиях H_2S — газ с неприятным запахом, им пахнут тухлые яйца. Он очень ядовит и уже при концентрации 1400 мг/м^3 вызывает острое отравление.

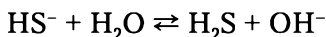
Растворимость H_2S в воде невелика — при обычных условиях около $0,1 \text{ моль/л}$. В растворе сероводород хотя и плохо, но диссоциирован ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$) и ведет себя как слабая кислота:



Константа второй ступени диссоциации $K_2 = 10^{-14}$ так мала, что практически не влияет на кислотные свойства H_2S , но определяет чрезвычайно большую склонность иона S^{2-} к гидролизу:



и далее



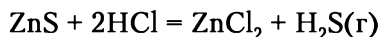
Поэтому растворы сульфидов имеют сильно щелочную реакцию и всегда пахнут сероводородом. Растворимых сульфидов немного, хорошо растворимы только сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфид аммония. Большинство других двухзарядных катионов с относительно небольшим двухзарядным ионом серы S^{2-} образуют проч-



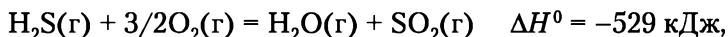
ные ионные (или атомные) кристаллические решетки, и такие сульфиды практически нерастворимы. Например:

Сульфид	ПР	Сульфид	ПР	Сульфид	ПР
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	CoS	$2 \cdot 10^{-25}$	PoS	$5 \cdot 10^{-29}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
ZnS	$2 \cdot 10^{-24}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
NiS	$1 \cdot 10^{-24}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	PtS	$8 \cdot 10^{-73}$

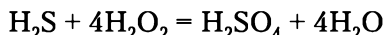
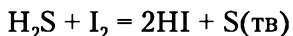
Сульфиды с относительно большим ПР (до 10^{-25}), нерастворимые в воде, растворяются в растворах сильных кислот с выделением сероводорода:



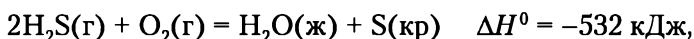
Сероводород — сильный восстановитель. Он горит на воздухе:



в растворе легко окисляется до серы или даже до серной кислоты:



Особенно важна реакция неполного окисления H_2S :



используемая для получения серы из природных газов, содержащих сероводород.

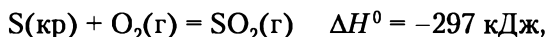
21.3. Оксиды серы

С кислородом сера образует два устойчивых соединения — оксид серы(IV) — *диоксид* SO_2 и оксид серы(VI) — *триоксид* SO_3 .

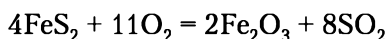
Молекула SO_2 имеет угловое строение, кратность связи $\text{S}=\text{O}$ приближается к двум. При обычных условиях диоксид серы — *сернистый газ* — бесцветный газ с резким запахом. Ниже -10°C SO_2 конденсируется в жидкость, используемую как растворитель. Сернистый газ заметно растворим в воде — при стандартных условиях примерно 2 моль/л, и такой раствор обладает кислотными свойствами.

Вдыхание SO_2 вызывает раздражение слизистой оболочки и тяжелый кашель.

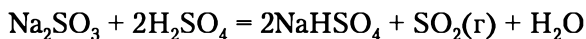
В промышленности SO_2 получают, либо сжигая серу на воздухе:



либо окисляя сульфидные минералы, в частности пирит:



В лабораторной практике SO_2 получают, действуя кислотой на сульфиты:



или восстанавливая концентрированную серную кислоту медью:



Природные энергоносители — нефть, газ, уголь — всегда содержат в своем составе серу. При их сгорании в атмосферу попадает SO_2 , присутствие которого является одной из причин смога и кислотных дождей (см. параграф 39.3).

Применяется SO_2 как антисептик, для отбеливания тканей, но основное его количество перерабатывается в SO_3 и затем в серную кислоту (см. параграф 38.2).

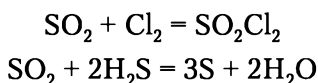
Триоксид серы SO_3 — *серный ангидрид* — при горении серы практически не образуется. В зоне пламени горящей серы температура так велика (1500–2000 К), что равновесие



практически нацело сдвинуто влево, а вне зоны пламени реакция заторможена из-за большой энергии активации. Получают серный ангидрид каталитическим окислением сернистого газа как промежуточный продукт при производстве серной кислоты.

Газообразный SO_3 легко конденсируется в жидкость, которая затем полимеризуется в игольчатые кристаллы, состоящие из тетраэдров SO_4 , связанных вершинами. Серный ангидрид жадно реагирует с водой, образуя серную кислоту.

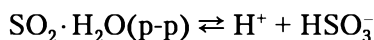
В окислительно-восстановительных реакциях оксиды серы ведут себя по-разному: SO_3 выступает только в роли окислителя, тогда как для SO_2 характерны процессы как окисления, так и восстановления. Например:



21.4. Кислоты серы

Сера образует многочисленные кислоты, разнообразие которых обусловлено тем, что в них, во-первых, могут существовать цепочки из атомов серы и, во-вторых, в них могут содержаться атомы серы в различных степенях окисления. Большинство кислот неустойчиво, хотя соответствующие им соли в ряде случаев хорошо известны.

Раствор SO_2 в воде обычно называют *сернистой кислотой* — H_2SO_3 , хотя на самом деле кислотные свойства этого раствора определяются диссоциацией гидрата:



Соответствующая константа диссоциации невелика:

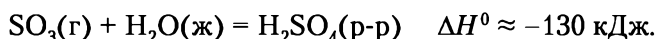
$$K_a^1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{р-р})]} = 1,3 \cdot 10^{-2},$$

и поэтому соли сернистой кислоты — *сульфиты* — в растворе сильно гидролизуются.

Особое место в ряду кислот серы занимает *серная кислота*. Это один из важнейших продуктов химической промышленности. Мировое производ-



ство серной кислоты составляет около 160 млн т. Серную кислоту получают по реакции



В системе $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ существует несколько соединений определенного состава (рис. 21.2). Растворы, в которых молярное отношение $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O} > 1$ (или иначе растворы SO_3 в H_2SO_4), называются *олеумом*.

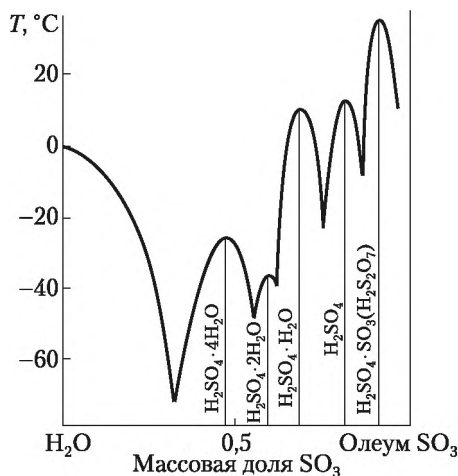


Рис. 21.2. Диаграмма плавокости системы $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Максимумы на кривой отвечают температурам плавления указанных соединений.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота ($K_a^I = 10^3$; $K_a^{II} = 1,2 \cdot 10^{-2}$). При растворении концентрированной кислоты в воде в растворе сразу образуется большое количество ионов водорода, которые гидратируются с большим выделением теплоты. Поэтому, если смешать 1 моль H_2SO_4 с необходимым для полной гидратации протонов количеством воды (более 100 моль H_2O), выделяющейся теплоты (81,5 кДж) достаточно, чтобы нагреть раствор на 20°C. Если же количество воды мало, а кислоты — велико, то в месте контакта температура повышается настолько, что происходит испарение части воды и может произойти разбрызгивание кислоты.

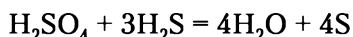
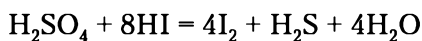
Именно поэтому при разбавлении концентрированной серной кислоты нужно приливать небольшими порциями кислоту к воде, но ни в коем случае не наоборот.

Концентрированная серная кислота используется как осушитель газов, и она настолько энергично реагирует с водой, что разрушает многие органические вещества, отнимая от них элементы воды ($2\text{H} + \text{O}$) и оставляя свободный углерод.

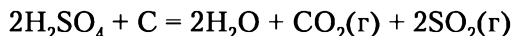
В разбавленных растворах ион SO_4^{2-} не проявляет заметных окислительных свойств, поэтому серную кислоту обычно используют в тех случаях, когда в растворе надо создать кислую среду, индифферентную по отношению к окислению или восстановлению.

Концентрированная серная кислота — довольно сильный окислитель.

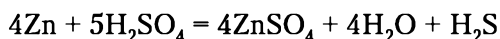
Холодная кислота окисляет HI и H₂S:



При нагревании концентрированная серная кислота реагирует с серой, углеродом и такими неактивными металлами, как медь, ртуть, серебро. Например:

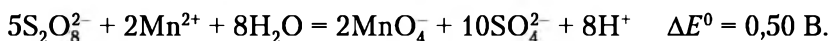


В большинстве случаев восстановление H₂SO₄ идет до SO₂, но активные металлы — цинк, магний и др. частично восстанавливают ее до H₂S:

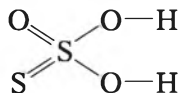


Из других кислородсодержащих соединений серы следует упомянуть пероксодисерную и тиосерную кислоты и их соли.

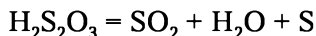
Пероксодисерная кислота HSO₃—O—O—SO₃H содержит пероксидную группировку, заключенную между двумя крупными фрагментами HSO₃ и поэтому труднодоступную для взаимодействия. В результате ион S₂O₈²⁻ в кислой среде выступает в роли сильного ($E^0 = 2,01$ В), но кинетически инертного окислителя. Хорошим катализатором для реакций с его участием является ион серебра, в присутствии которого персульфат-ион легко окисляет Mn²⁺ до MnO₄⁻:



В *тиосерной кислоте* H₂S₂O₃ один атом серы замещает атом кислорода в H₂SO₄:

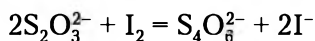
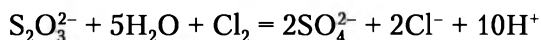


Сама кислота неустойчива и быстро разлагается:



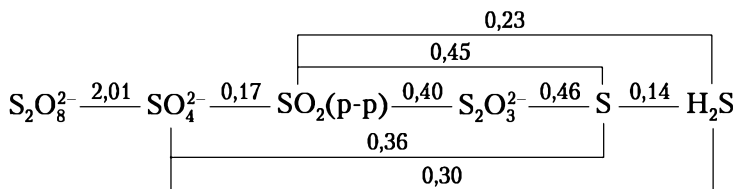
но ион S₂O₃²⁻ кинетически устойчив, и соединение Na₂S₂O₃ под названием тиосульфат натрия или *гипосульфит* широко используется в фотографии и медицине.

В растворах ион S₂O₃²⁻ проявляет восстановительные свойства. Сильные окислители переводят его в ион SO₄²⁻, а слабые — в тетратионатный ион (SO₃—S—S—SO₃)²⁻, включающий цепочку из четырех атомов серы:

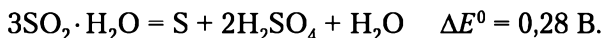


Возможность существования соединений серы в водных растворах определяется соотношением восстановительных потенциалов. Для стандартного кислого раствора схема восстановительных потенциалов наиболее важных форм представлена ниже.

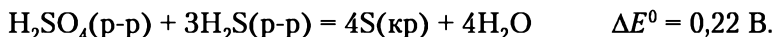
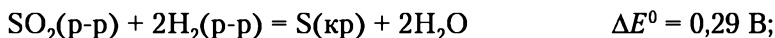




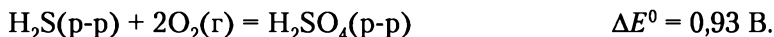
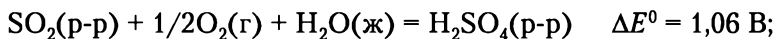
С позиций термодинамики в стандартном кислом растворе растворенный SO_2 должен диспропорционировать на серу и серную кислоту:



Сера не должна диспропорционировать в кислой среде, но это означает, что H_2S не должен сосуществовать с растворенным SO_2 или серной кислотой:

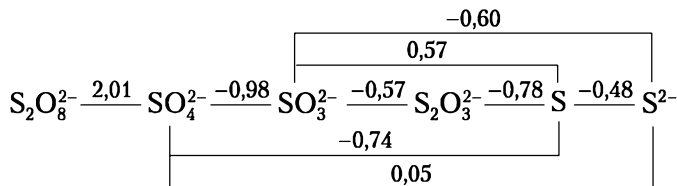


Потенциалы всех переходов менее положительны, чем потенциал окисления воды (1,23 В), и вода не окисляется соединениями серы, но это означает, что все они (за исключением иона SO_4^{2-}) должны окисляться кислородом воздуха. Например:

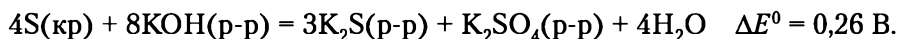
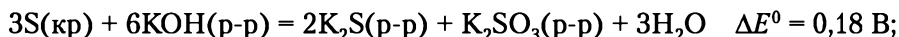


Таким образом, в стандартном кислом растворе, находящемся в контакте с воздухом, термодинамически устойчив только ион SO_4^{2-} .

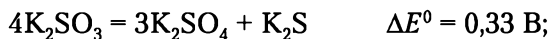
При переходе к стандартной щелочной среде ($\text{pH} = 14$) восстановительные потенциалы становятся менее положительными, а в ряде случаев переходят в отрицательную область ($E^0_{\text{ш}}$, $\text{pH} = 14$):



Поведение серы в щелочном растворе аналогично поведению хлора — она должна диспропорционировать на ион S^{2-} и ион SO_3^{2-} или SO_4^{2-} :



Ион SO_3^{2-} , подобно иону ClO_3^- , неустойчив по отношению к диспропорционированию, и, кроме того, он должен восстанавливать воду (в щелочном растворе $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,83 \text{ В}$):



Необходимо учесть, что потенциалы всех переходов более отрицательны, чем потенциал восстановления кислорода ($E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$), а зна-

чит, он должен окислять все соединения серы до иона SO_4^{2-} . Таким образом, с позиций термодинамики в щелочном растворе, как и в кислом, устойчив только ион SO_4^{2-} .

Кинетика ограничивает реальное протекание большинства рассмотренных реакций. Так, все реакции с участием свободной серы как реагента при стандартных условиях заторможены, и только при кипячении сера растворяется в растворе щелочи.

Реакции с участием кислорода имеют высокие энергии активации и при стандартных условиях идут медленно, но все же с заметной скоростью, и поэтому в растворах сульфиты, так же как и сернистая кислота, в присутствии воздуха медленно окисляются до ионов SO_4^{2-} .

Подобно хлоратам, сульфиты по отношению к диспропорционированию кинетически устойчивы даже в кипящих растворах, но при прокаливании до $\approx 600^\circ\text{C}$ этот процесс идет:

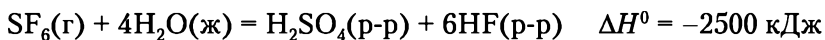


Ион SO_3^{2-} — как в кислых, так и в щелочных растворах является хорошим восстановителем, а ион SO_4^{2-} проявляет лишь очень слабые окислительные свойства.

21.5. Галогениды серы

Кроме кислорода сера легко реагирует с фтором, хлором и бромом, но не взаимодействует с иодом. С бромом образуется S_2Br_2 , высшее соединение с хлором — неустойчивый тетрахлорид SCl_4 и только фториды известны для всех возможных степеней окисления серы, вплоть до SF_6 .

Свойства гексафторида серы крайне интересны. В этом соединении в образовании связей принимают участие обе доступные для гибридизации $3d$ -орбитали, и связывающие электроны серы находятся на sp^3d^2 -гибридных орбиталях, направленных к вершинам октаэдра. Высокая симметричность молекулы приводит к отсутствию дипольного момента, несмотря на большую полярность связи $\text{S}-\text{F}$. Отсюда слабые межмолекулярные взаимодействия, а значит, низкая температура кипения. При обычных условиях SF_6 — газ. Отсутствие дипольного момента и высокий потенциал ионизации делают SF_6 одним из лучших газообразных изоляторов — он используется для заполнения высоковольтных выключателей. Отсутствие доступных вакантных орбиталей, иными словами, координационная насыщенность серы в SF_6 приводит к исключительной кинетической инертности этой молекулы. Несмотря на то, что реакция гидролиза



сильно экзотермична, она практически не идет даже при 100°C , тогда как SF_4 и SCl_4 уже моментально гидролизуются.

21.6. Общая характеристика элементов 16-й группы

Групповое название этих элементов — *халькогены* («рождающие руды») — связано с тем, что типичные рудные минералы представляют собой оксиды или сульфиды металлов.

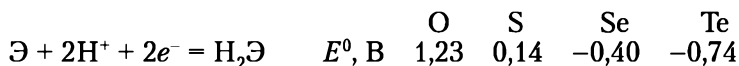


В основном состоянии атомы халькогенов имеют конфигурацию ns^2np^4 с двумя неспаренными p -электронами, и это уже в простых веществах приводит к альтернативной возможности образования либо кратной связи между двумя атомами в молекуле Э_2 , либо одинарной связи в цепочечных структурах.

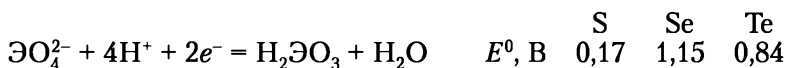
Маленькие атомы кислорода образуют молекулы O_2 , серы — молекулы S_8 , большие атомы Se и Te связываются в цепочечные структуры.

Ширина запрещенной зоны между заполненной np - и вакантной nd -зонами в твердых телах уменьшается по мере увеличения n . Сера в твердом состоянии — диэлектрик, Se и Te — полупроводники, а Po образует кристаллы с металлическим характером связи.

Кислород, подобно фтору среди галогенов, значительно отличается по своим свойствам от остальных элементов группы (см. параграф 17.7), тогда как свойства селена и теллура весьма сходны со свойствами серы. Оба элемента образуют газообразные соединения с водородом $\text{H}_2\text{Э}$, которые, подобно H_2S , умеренно растворимы в воде и ведут себя как слабые двухосновные кислоты. Их сила несколько растёт по ряду $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$. Из солей этих кислот растворимы только соли щелочных металлов и аммония. По этому же ряду уменьшается термодинамическая устойчивость халькогеноводородов и растут их восстановительные свойства. Так, в водных растворах потенциалы восстановления простых веществ имеют следующие значения:

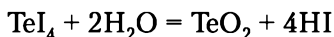
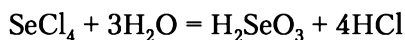


Оксиды Se и Te — ЭO_2 и ЭO_3 — твердые вещества, обладающие кислотными свойствами. Кислоты H_2SeO_3 и H_2TeO_3 — слабые и малоустойчивые, но H_2SeO_4 — сильная и вполне устойчивая кислота. Подобно иодной кислоте H_5IO_6 , очень слабая *теллуровая кислота* существует и в виде ортоформы H_6TeO_6 . Ионы SeO_4^{2-} и TeO_4^{2-} гораздо более сильные окислители, чем ион SO_4^{2-} . Восстановительные потенциалы этих кислот хорошо отражают вторичную периодичность в ряду $\text{S} - \text{Se} - \text{Te}$ (см. параграф 17.7):



Концентрированная селеновая кислота — очень сильный окислитель.

С галогенами Se и Te взаимодействуют непосредственно, образуя в основном тетрагалогениды. Их гексафториды значительно более реакционно-способны, чем SF_6 . Все галогениды легко подвергаются полному гидролизу с образованием кислот (Se) или оксидов (Te):



Селен и теллур, так же как и их соединения, весьма ядовиты.

Резюме

Подобно хлору, сера типичный анионоген. В атоме серы два неспаренных электрона, поэтому атомы серы могут образовывать не только двухатомные молекулы, но и цепочечные структуры. Вы должны понять, почему



эти структуры сохраняются в соединениях серы. Обратите внимание на то, что соединения серы в положительных степенях окисления гораздо устойчивее соединений хлора.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Запишите атомные орбитали, гибридизация которых позволяет атому серы образовать шесть ковалентных связей. Почему такая гибридизация АО невозможна в случае кислорода?
2. Почему сероводородная вода при стоянии мутнеет?
3. Напишите уравнения реакций горения серы и сероводорода. Почему при этом не получается оксид серы(VI)?

Аналитические задания

1. Каждый из халькогенов, кроме кислорода, образует единственный гексагалогенид. Назовите его. Объясните отсутствие других гексагалогенидов.
2. При взаимодействии сернистой и селенистой кислот идет окислительно-восстановительная реакция. Назовите кислоту, выступающую в данной реакции в роли окислителя.

Задачи для самостоятельного решения

1. К 50 мл раствора иода в подкисленном растворе иодида калия прилили несколько капель раствора, содержащего сульфид, селенид и теллурид натрия. Какой из халькогенов выпадет в осадок в этих условиях?
2. Если проводить реакции взаимодействия серной кислоты с цинком, каждый раз увеличивая концентрацию кислоты, то в получающихся продуктах последовательно появляются: водород, сероводород, свободная сера и, наконец, оксид серы(IV). Напишите уравнения реакций, приводящих к появлению каждого из этих веществ.
3. Напишите уравнения реакций восстановления серной кислоты медью и серой. Полагая, что количество кислоты в обоих случаях одинаково, найдите соотношение объемов получающегося сернистого газа.



Глава 22

ХИМИЯ ФОСФОРА

Изучив материал, изложенный в главе 22, обучающийся должен:

знать

- положение элемента «фосфор» в периодической системе;
- строение электронной оболочки атома фосфора;
- свойства элемента и простого вещества, фосфористого водорода, оксидов, кислот и галогенидов фосфора;
- общую характеристику элементов 15-й группы;

уметь

- записывать формулы соединений фосфора с водородом, кислородом, галогенами;
- составлять обменные и окислительно-восстановительные реакции с участием соединений фосфора;
- представить общую характеристику элементов 15-й группы;
- объяснить эффект инертной пары;

владеть

- представлениями об устойчивости соединений фосфора в водных растворах;
- о характере связей, образуемых фосфором в важнейших соединениях;
- о роли фосфатов в производстве химических удобрений.

22.1. Элемент и простое вещество

Атомы фосфора в основном состоянии имеют конфигурацию $3s^23p^3$. Наличие трех неспаренных электронов позволяет каждому атому образовать три σ -связи.

Образование одной связи в молекуле Cl—Cl исчерпывает валентные возможности хлора в простом веществе. В случае серы при конфигурации s^2p^4 с двумя неспаренными электронами возможно образование нескольких аллотропных модификаций, в том числе и состоящей из бесконечных цепей. Три неспаренных электрона позволяют атомам фосфора связываться в бесконечные плоскости. Такая конфигурация реализуется в *красном фосфоре*. Кроме того, подобно сере, фосфор существует в форме простого вещества, построенного из небольших замкнутых молекул.

В парах фосфора ниже 1200°C наиболее устойчивы молекулы P_4 , в которых атомы расположены в вершинах тетраэдра и каждый образует три σ -связи (рис. 22.1).

При охлаждении паров фосфора ниже $T_{\text{кпл}} = 287^\circ\text{C}$ они конденсируются в бесцветную жидкость, которая

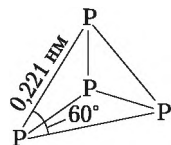


Рис. 22.1. Структура молекулы P_4

при дальнейшем охлаждении застывает, образуя мягкую желтоватую массу — *белый фосфор*, — вещество, построенное из молекул P_4 .

Белый фосфор плавится при 44°C , легко растворяется в некоторых неводных растворителях (бензоле, жирах). Как очевидно из рис. 22.1, углы между связями в молекуле P_4 равны 60° , что существенно меньше, чем нормальный угол между p -орбиталями, равный 90° . Поэтому молекула P_4 излишне напряжена и, как следствие этого, очень реакционноспособна. Белый фосфор загорается на воздухе уже при 50°C , поэтому хранят его в темноте под водой.

На свету или при нагревании без доступа воздуха белый фосфор переходит в более стабильную полимерную модификацию, имеющую слоистую структуру с менее напряженными связями, — *красный фосфор*. Он гораздо менее активен, чем белый, плавится под давлением при 580°C и загорается только при нагревании выше 250°C . В отличие от белого красный фосфор не ядовит.

При нагревании всех модификаций фосфора образуется пар, состоящий из молекул P_4 , которые устойчивы до 1200°C , а при дальнейшем нагревании диссоциируют на двухатомные:



Следует подчеркнуть, что молекула P_2 , в которой реализуются одна s - и две p -связи, исключительно устойчива — ее распад на атомы происходит только выше 3000°C . Для сравнения приведем энергии разрыва связи в некоторых двухатомных молекулах и температуры, при которых константы их диссоциации равны единице:

	Cl—Cl	S=S	P≡P	O=O	N≡N
H^0 , кДж/моль	243	425	489	494	945
T , $^\circ\text{C}$	1811	3220	3847	3535	6744

Как очевидно, молекула P_2 по прочности связи почти не уступает O_2 и заметно превосходит S_2 . Однако изменение энтропии при диссоциации тяжелых молекул меньше, чем легких, и поэтому термическая устойчивость P_2 оказывается даже больше, чем O_2 .

Тем не менее суммарная энергия трех σ -связей больше, чем энергия кратной связи в молекуле P_2 , и с понижением температуры, по мере уменьшения роли энтропийного фактора, происходит усложнение частиц: сначала образуются молекулы P_4 , а затем наиболее устойчивые плоскостные структуры красного фосфора.

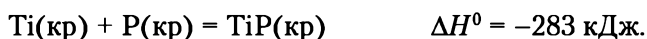
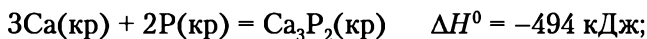
В природе фосфор находится исключительно в виде солей фосфорной кислоты с анионом PO_4^{3-} . Наиболее распространенные минералы — различные по составу *апатиты* — состоят в основном из фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ и включают однозарядные анионы, такие как OH^- , F^- , Cl^- . Например, состав кольского апатита можно записать как $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F, Cl)_2$.

Белый фосфор уже при обычных условиях реагирует с кислородом воздуха, причем этот экзотермический процесс сопровождается *хемилюминесценцией* — выделением энергии в виде света. Поэтому белый фосфор при

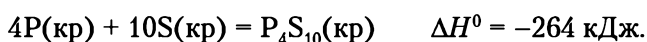
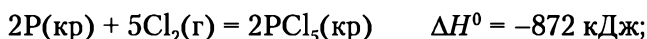


соприкосновение с воздухом светится в темноте, что и послужило основанием для названия элемента — «светоносный».

При нагревании фосфор реагирует со многими металлами, выступая в роли окислителя и образуя фосфиды:



С неметаллами он реагирует как восстановитель:



Основная масса получаемого в промышленности фосфора перерабатывается в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. Значительная часть используется в металлургии, а также в спичечном производстве.

Белый фосфор очень ядовит, а так как он хорошо растворим в жирах, то легко проникает через кожу, поэтому не следует брать белый фосфор голыми руками.

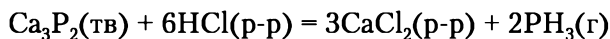
22.2. Фосфористый водород

С водородом фосфор не образует устойчивых соединений. *Фосфин* PH_3 термодинамически неустойчив и существует только из-за кинетической заторможенности процесса диссоциации. Причина становится понятной, если сравнить некоторые характеристики гидридов уже рассмотренных элементов — хлора и серы и гидридов фосфора и кремния:

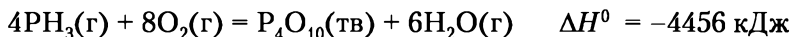
Элемент	Орбитальный радиус атома, нм	Электроотрицательность	Длина связи Э—Н, нм	Энергия связи Э—Н, кДж/моль	Энтальпия образования, кДж/моль
H	0,053	2,1	—	—	—
Cl	0,072	2,9	0,127	431	−92
S	0,081	2,4	0,133	366	−20
P	0,092	2,1	0,141	323	+5
Si	0,107	1,8	0,148	321	+35

Хорошо видно, что по мере увеличения орбитальных радиусов, т.е. размеров АО, и сближения ЭО увеличивается длина связи Э—Н и уменьшается ее средняя энергия. В результате устойчивость гидридов по отношению к распаду на простые вещества резко понижается.

Фосфин при обычных условиях — газ с чрезвычайно неприятным запахом. Он плохо растворим в воде, и в отличие от HCl и H_2S , практически не обладает кислотными свойствами, хотя фосфиды можно рассматривать как «соли» фосфористого водорода, поскольку он выделяется при действии на фосфиды кислот:



Фосфин — гораздо более сильный восстановитель, чем H_2S , и тем более, чем HCl . При нагревании в вакууме он разлагается на фосфор и водород, а на воздухе сгорает с большим выделением теплоты, образуя, в зависимости от условий, либо оксид фосфора, либо кислоту:



или



22.3. Оксиды фосфора

С кислородом фосфор образует два наиболее характерных оксида P_4O_6 и P_4O_{10} . В основе их структуры лежит тетраэдр P_4 .

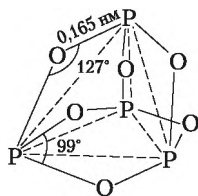
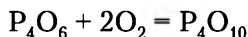


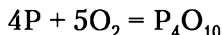
Рис. 22.2. Структура молекулы P_4O_6

В молекуле P_4O_6 (рис. 22.2) между парами атомов фосфора находятся атомы кислорода, которые значительно отстоят от прямых, соединяющих атомы фосфора (угол $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ заметно меньше 180°), так что форма молекулы приближается к шару.

Для получения P_4O_6 окисление белого фосфора ведут при низких температурах и недостатке воздуха. Оксид фосфора(III) — белый, рыхлый порошок, который легко реагирует с кислородом дальше. При температурах $20-50^\circ\text{C}$ окисление P_4O_6 сопровождается интенсивной хемилюминесценцией, что фактически и является причиной свечения белого фосфора. При 70°C P_4O_6 на воздухе воспламеняется и горит с образованием P_4O_{10} :



Строение молекулы P_4O_{10} подобно строению P_4O_6 с той разницей, что к каждому атому фосфора присоединяется еще по одному атому кислорода (рис. 22.3). В молекуле P_4O_{10} фосфор образует пять ковалентных связей, используя все пять электронов валентной оболочки. Оксид фосфора(V) — ангидрид фосфорной кислоты — получают в больших количествах, сжигая красный фосфор при интенсивном притоке воздуха:



Обычно его называют *пентаоксидом фосфора* и тогда записывают формулу как P_2O_5 . Это белая снежоподобная масса, чрезвычайно жадно присоединяющая воду: при реакции 1 моль P_4O_{10} с избытком воды выделяется 292 кДж, и пентаоксид используется как эффективный осушитель газов.

Основная масса получаемого P_2O_5 переводится в фосфорную кислоту и используется при производстве фосфорных удобрений.

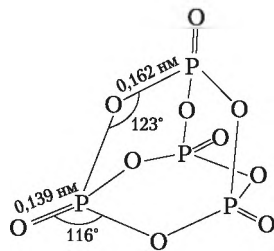
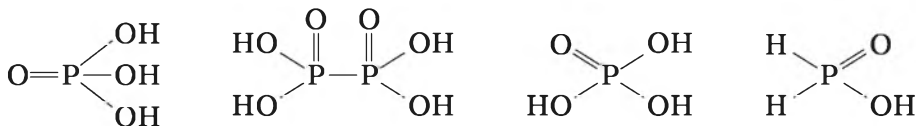


Рис. 22.3. Структура молекулы P_4O_{10}

22.4. Кислоты фосфора

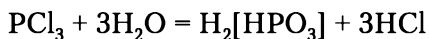
Хотя фосфор образует только два устойчивых оксида, известно большое число фосфатных анионов, в которых фосфор имеет координационное число, равное четырем, и находится в тетраэдрическом окружении. Кислоты фосфора отвечают степеням окисления +5, +4, +3, +1. Их строение может быть отражено следующими формулами:



Как следует из этих формул, фосфор во всех случаях образует пять ковалентных связей, и если кислорода недостаточно для создания тетраэдрического окружения, то оно достигается за счет присоединения других атомов, в частности водорода. Разумеется, гидроксидный и негидроксидный водород ведут себя в этих кислотах по-разному — *фосфористая кислота* $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ двухосновна, а *фосфорноватистая* $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ одноосновна. Все четыре кислоты средней силы, хорошо растворимы в воде. Все они получены в индивидуальном состоянии в виде бесцветных кристаллических веществ.

Соли фосфорноватистой кислоты — *гипофосфиты* $\text{M}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ — получают при диспропорционировании фосфора в щелочном растворе. Как сама кислота, так и ее соли применяются при синтезе фосфорорганических соединений и как сильные восстановители.

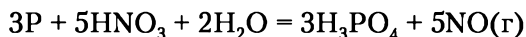
Фосфористая кислота получается при взаимодействии P_4O_6 с водой либо при гидролизе тригалогенидов фосфора:



Известны ее многочисленные органические производные, в частности эфиры $\text{P}(\text{OR})_3$, которые отвечают несуществующей в свободном виде форме $\text{P}(\text{OH})_3$. Производные фосфористой кислоты широко используются при синтезе разнообразных фосфорорганических соединений.

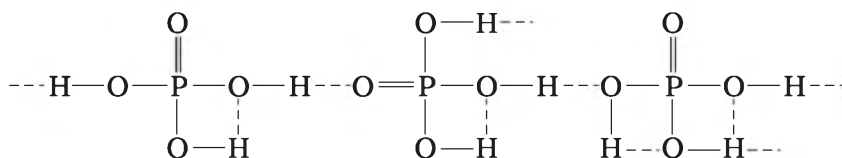
Наибольшее значение имеют высшие фосфорные кислоты и их соли. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 обычно называется просто фосфорной кислотой. В чистом виде это твердое вещество, похожее на лед, с температурой плавления 42°C . В промышленности ее получают, растворяя в горячей воде P_4O_{10} или обрабатывая концентрированной серной кислотой природные фосфаты.

Небольшие количества H_3PO_4 в лабораторных условиях получают, окисляя красный фосфор концентрированной азотной кислотой:

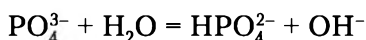


Фосфорная кислота, как и P_4O_{10} , расплывается на воздухе, интенсивно поглощая пары воды. Обычно применяется ее концентрированный (85—90 масс. %) раствор. В чистой кислоте и в ее концентрированных растворах существует развитая система водородных связей, подобная той, которая имеется в воде. При этом одна водородная связь осуществляется внутри молекулы,

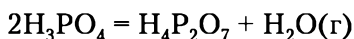
а два оставшихся протона взаимодействуют с атомами кислорода других молекул:



В разбавленных водных растворах фосфорная кислота диссоциирует в основном по первой ступени ($K_a^I = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_a^{II} = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_a^{III} = 1,3 \cdot 10^{-12}$), но при взаимодействии со щелочами образует три ряда солей — одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты или дигидрофосфаты, гидрофосфаты и фосфаты. Из трехзамещенных фосфатов растворимы только соли щелочных металлов. Гидро- и дигидрофосфаты растворимы лучше. В растворе фосфаты сильно гидролизваны:

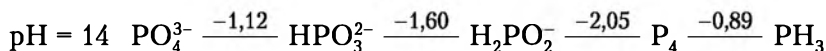
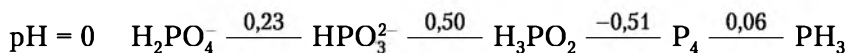


Ион PO_4^{3-} представляет собой правильный тетраэдр. При недостатке воды такие тетраэдрические анионы соединяются друг с другом и образуют полимерные структуры — линейные, циклические или сложные сетки. Простейшими примерами являются *пирофосфорная кислота* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и *метафосфорные кислоты* $(\text{HPO}_3)_x$, которые получают при нагревании ортофосфорной кислоты:

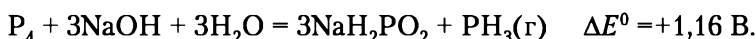


Метафосфорная кислота образуется также при взаимодействии P_4O_{10} с холодной водой. Сама кислота и ее соли — метафосфаты — существуют только в форме циклических полимеров, содержащих обычно четыре или шесть, реже три фрагмента HPO_3 .

Схемы восстановительных потенциалов соединений фосфора как в кислой, так и в щелочной средах существенно отличаются от аналогичных схем для соединений серы и хлора (E^0 , В):



Если там главенствовали положительные потенциалы, здесь большинство значений $E^0 < 0$. И еще, по мере уменьшения степени окисления, вплоть до свободного фосфора, значения E^0 становятся все более отрицательными, а значит, диспропорционирование низших кислот или их ионов в щелочной среде термодинамически запрещено. В то же время сам фосфор, как хлор и сера, должен диспропорционировать в кислом, а еще лучше — в щелочном растворе:



Реально эта реакция легко идет в щелочном растворе при 50–60°C. В горячем растворе образуется Na_2HPO_3 . Таким образом, взаимодействие фос-



фора, серы и хлора с раствором щелочи происходит совершенно аналогично. Очевидно, можно сделать следующий общий вывод.

Диспропорционирование в щелочном растворе является характерной чертой неметаллических элементов третьего периода.

Поскольку все значения $E^0 < 0$, фосфорная кислота и ее анионы не должны обладать окислительными свойствами в водных растворах. Напротив, соединения, в которых фосфор находится в низших степенях окисления, являются сильными восстановителями. Они должны восстанавливать ион водорода в кислой и воду в щелочной среде с выделением водорода. Низшие кислоты фосфора легко окисляются такими ионами металлов, как Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , не говоря уж о ионах серебра или золота. Все эти металлы осаждаются из водных растворов при действии фосфористой и фосфорноватистой кислот или их солей.

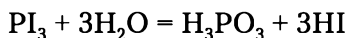
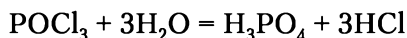
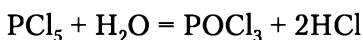
Термодинамически в обеих средах устойчивы только производные фосфора(V).

22.5. Галогениды фосфора

С галогенами фосфор образует два ряда соединений — PГал_3 и PГал_5 . Известны все четыре тригалогенида, но только три пентагалогенида. Вполне устойчивы PF_5 и PCl_5 , но пентабромид уже выше 100°C разлагается:



Хотя эта реакция обратима, в газовой фазе PBr_5 неустойчив, а PI_5 вообще не существует. Основными причинами падения устойчивости в ряду PF_5 — PI_5 являются увеличение межъядерного расстояния P —Гал и, как следствие этого, уменьшение энергии связи при переходе от фторидов к иодидам, а также увеличение межлигандного отталкивания при увеличении размеров галогена. Все галогениды чрезвычайно легко гидролизуются даже следами воды:



В случае пентагалогенидов промежуточными формами являются оксогалогениды, из которых POCl_3 — хлорокись фосфора — находит применение как растворитель.

22.6. Общая характеристика элементов 15-й группы

Атомы азота, подобно атомам кислорода и фтора, не имеют остовных p -электронов, и азот значительно отличается по своим свойствам от других элементов группы (см. гл. 23).

Атомы остальных элементов имеют в основном состоянии конфигурацию $ns^2np^3nd^0$ с тремя неспаренными p -электронами и вакантными d -АО. При изменении n меняется соотношение между энергиями разных АО, что приводит к разнообразию связей и структур даже в простых веществах, ко-

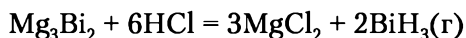
торые существуют в разных аллотропных модификациях: молекулярные структуры Э₄ для фосфора, мышьяка, сурьмы; полимерные структуры с ковалентными связями красного фосфора и серого мышьяка; металлические кристаллы сурьмы и висмута.

В своих соединениях фосфор проявляет исключительно свойства неметалла, тогда как висмут — только свойства металла. Проявляется это в том, что в соединениях, устойчивых по отношению к воде, т.е. не подвергающихся быстрому и полному гидролизу, фосфор находится исключительно в анионной форме, а висмут — только в катионной. Мышьяк и сурьма могут присутствовать и в своих соединениях, и в водных растворах как в анионной, так и в катионной формах, т.е. являются амфотерными элементами.

При движении по группе сверху вниз, по мере увеличения главного квантового числа валентных электронов, растут размеры валентных АО, что приводит к ухудшению условий для их гибридизации, уменьшению электронной плотности в области перекрывания АО при образовании ковалентных связей, к увеличению их длины, а значит, и к уменьшению прочности. Эта тенденция хорошо видна на примере соединений элементов с водородом:

Соединение	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
ΔH_f^0 , кДж/моль	–46	+5	+66	+145
Энергия связи Э–Н, кДж/моль	396	316	278	254
Длина связи Э–Н, нм	0,10	0,14	0,15	0,17
Угол между связями, градусы	108	94	92	91

Как очевидно из этих данных, уже в соединении фосфора с водородом при образовании связи используются практически «чистые» *p*-АО (угол между связями P–H примерно 90°). Энергия связи Э–Н по ряду N–P–As–Sb быстро уменьшается, и стандартная энтальпия образования ЭН₃ становится все более эндотермичной. BiH₃ настолько неустойчив, что обнаруживается только в виде следов в водороде, получающемся при действии кислоты на сплав висмута с магнием, содержащий висмутид магния:



Тенденция к уменьшению устойчивости соединений ЭН_x при движении по группе элементов сверху вниз характерна для всех *p*-элементов.

В тех случаях, когда элементы 15-й группы взаимодействуют с сильно электроотрицательными элементами, на центральном атоме создается некоторый эффективный положительный заряд, в результате энергия *nd*-АО понижается и появляется возможность их гибридизации с *ns*- и *np*-АО. В этом случае *ns*- и *np*-неподеленные пары могут быть разрушены, и число неподеленных электронов увеличено до пяти. Тогда центральный атом образует пять ковалентных связей, как это происходит, например, в PBr₅, AsF₅, SbCl₅ или высших оксидах этих элементов.

Аналогичная ситуация наблюдается в 16-й и 17-й группах. Устойчивость высших форм меняется в соответствии с вторичной периодичностью: для элементов четвертого периода она меньше. Это было видно на примере оксидов и оксокислот брома и селена. Это же хорошо видно и на примере



мышьяка. Так, AsCl_5 в отличие от PCl_5 и SbCl_5 неустойчив, а энтальпия образования As_2O_5 заметно меньше, чем для оксидов фосфора и сурьмы:

Соединение	$1/2\text{P}_4\text{O}_{10}$	As_2O_5	Sb_2O_5
$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	–1492	–926	–1007

Все высшие оксиды обладают кислотными свойствами, но в воде растворимы только P_4O_{10} и As_4O_{10} . Кислотно-основные свойства низших оксидов закономерно изменяются от фосфора к висмуту: P_4O_6 — типичный ангидрид кислоты, As_4O_6 и Sb_4O_6 — амфотерны, тогда как Bi_2O_3 обладает только основными свойствами и нерастворим в щелочах.

Химия висмута, как и химия всех p -элементов шестого периода, связана с особенностью строения их электронных оболочек. Как говорилось в параграфах 2.7 и 2.8, проникающая способность s -электронов заметно больше, чем p -электронов. Связанная с этим разница в энергиях s - и p -атомных орбиталей увеличивается по мере увеличения заряда ядра, и у p -элементов шестого периода, после появления в электронной оболочке f -электронов, эта разница уже так велика, что s -электроны предпочитают оставаться неподделенной парой атома. В результате высшая степень окисления в соединениях p -элементов шестого периода достигается с большим трудом, такие соединения редки и, как правило, являются сильными окислителями. Само явление пониженной склонности $6s$ -электронов к участию в образовании химических связей часто называют *эффектом инертной пары*.

В соответствии с «эффектом инертной пары» висмут в своих соединениях почти исключительно находится в степени окисления +3, а известные только в твердом виде висмутаты щелочных металлов — очень сильные окислители.

Многие соединения элементов 15-й группы ядовиты. Особенно это относится к соединениям мышьяка, гидридам этих элементов и их органическим производным.

Резюме

На примере трех элементов: хлор — сера — фосфор, вы можете увидеть и понять, как меняются химические свойства элементов при изменении заряда ядра и числа валентных электронов на одних и тех же валентных АО. Кроме того, рассматривая элементы 17-й, 16-й, 15-й групп, вы можете понять, как меняются их свойства при неизменном числе валентных электронов, но меняющемся характере валентных АО при движении по группе сверху вниз.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Почему реакционная способность белого фосфора гораздо больше, чем красного?
2. На чем основано применение пентаоксида фосфора для осушки газов?
3. Оксид мышьяка(III) растворили: а) в воде; б) в растворе щелочи; в) в концентрированной соляной кислоте. Что получится в растворе в каждом из этих случаев?



Аналитические задания

1. Хотя фосфин и неустойчив, при растворении тригалогенидов фосфора в воде всегда чувствуется запах фосфина. Объясните, откуда он появляется.
2. Высший хлорид фосфора может отдавать хлор, переходя либо в трихлорид, либо в оксохлорид. Рассмотрите его реакции: а) с железом; б) с оксидом железа(III).

Задачи для самостоятельного решения

1. В чем состоит существенное различие в электронном строении молекул P_2 и P_4 ?
2. Пентагалогениды фосфора проще всего получать прямым синтезом из элементов, а тригалогениды — косвенным путем, восстановлением пентагалогенидов. Объясните, почему чистый трихлорид проще получить из PCl_5 , чем прямым синтезом. Чем следует восстанавливать PCl_5 ?
3. При добавлении даже очень небольших количеств As_2O_3 в реагирующую систему $Zn + HCl$ вместе с водородом немедленно начинает выделяться арсин. Составьте уравнение реакции его образования.



Глава 23

ХИМИЯ АЗОТА

Изучив материал, изложенный в главе 23, обучающийся должен:

знать

- особенности элементов второго периода;
- свойства азота (элемента и простого вещества);
- способы получения и свойства аммиака, оксидов, кислот и галогенидов азота;
- особенности азотной кислоты;
- окислительно-восстановительные реакции соединений азота в растворах;

уметь

- записывать формулы соединений азота с водородом, кислородом, галогенами;
- составлять обменные и окислительно-восстановительные реакции с участием соединений азота;

- написать реакции азотной кислоты различной концентрации с восстановителями различной природы;

владеть

- представлениями об устойчивости соединений азота в водных растворах.
-

На примере азота, углерода и бора хорошо видно различие химических свойств, состояний атомов в соединениях, реакционной способности «электронно-избыточного» азота, «электронно-достаточного» углерода и «электронно-дефицитного» бора. В ряду этих трех типических элементов указанные свойства меняются особенно резко.

В сравнении с углеродом, азот может служить хорошим прототипом электронно-избыточных, а бор — электронно-дефицитных элементов, поскольку у них, как и у углерода, отсутствуют доступные для гибридизации вакантные d -АО.

Мы начнем рассмотрение свойств этих трех элементов с азота, переходя к нему от электронно-избыточных элементов третьего периода, затем обратимся к углероду и бору, от которого перейдем к другим электронно-дефицитным элементам.

23.1. Элемент и простое вещество

В основном состоянии атом азота имеет конфигурацию $2s^22p^3$ с тремя неспаренными p -электронами и с $2s^2$ -парой. В атоме азота отсутствуют ос-
т-
овные p -электроны и вакантные d -орбитали. По своей электроотрицательности (3,1) азот занимает третье место после фтора и кислорода и только в соединениях с этими двумя элементами азот находится в положительных степенях окисления. Во всех остальных соединениях ему следует приписывать отрицательные степени окисления. В природе азот сосредоточен в ат-

мосфере, где его объемная доля составляет 78%. Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса с низкими температурами плавления (-210°C) и кипения (-196°C). Получают азот фракционной перегонкой жидкого воздуха.

Единственное простое вещество этого элемента — молекулярный азот — состоит из двухатомных молекул N_2 с тройной связью: одной σ_{p-p} и двумя π_{p-p} . Это делает молекулу N_2 самой прочной из всех двухатомных гомонуклеарных молекул.

В основном валентном состоянии азот может образовать три ковалентные связи, но тогда $2s^2$ -электронная пара остается неподеленной. В отличие от фосфора и остальных элементов 15-й группы, у которых возможно разрушение ns^2 -неподеленной пары и возбуждение атома в валентное состояние $ns^1np^3nd^1$ с пятью неспаренными электронами, у азота $2s^2$ -пара не может участвовать в таком возбуждении, поскольку разница в энергиях $2s$ - и ближайшей по энергии $3s$ -АО слишком велика. Именно поэтому азот никогда не образует пять ковалентных связей. И все-таки для неподеленной пары возможно два варианта взаимодействий: либо образование донорно-акцепторной связи, либо «полная потеря» одного из электронов с последующим образованием нормальной ковалентной связи. И в том и в другом случае число ковалентных связей, образуемых азотом, увеличивается до четырех.

Таким образом, состояния, в которых азот может находиться в своих соединениях, исключительно разнообразны. Азот может образовать:

1) три ковалентные связи с сохранением неподеленной пары (N_2 , NF_3 , NH_3);

2) три ковалентные связи и донорно-акцепторную связь через неподеленную пару (NH_4^+ , $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$);

3) четыре ковалентные связи с катионизацией N^+ (N_2O , HN_3);

4) анион N^{3-} (Li_3N , Mg_3N_2).

Кроме того, азот, подобно кислороду, образует прочные π_{p-p} связи, и поэтому во многих соединениях азота присутствуют кратные связи. Например: $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$, $\text{F}-\text{N}=\text{O}$, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$.

При обычных условиях реакционная способность азота невелика, и он иногда используется как *инертный газ*. Определяется это исключительно большой прочностью неполярной тройной связи в молекуле N_2 . При стандартных условиях азот реагирует только с литием, образуя нитрид:



При высоких температурах азот становится более реакционноспособным и реагирует со многими металлами и неметаллами:



С галогенами азот непосредственно не реагирует, а с кислородом реакция идет лишь выше 3000°C , например в электрической дуге или в канале молнии.

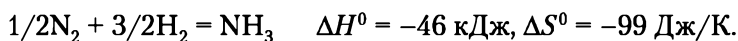
23.2. Аммиак

Вообще азот плохо реагирует с газообразными и легколетучими реагентами. Причины этого не только кинетические, но и термодинамические. Во-первых, энергия связи в молекуле N_2 так велика, что связи азота с другими



элементами уступают ей и поэтому реакции свободного азота в большинстве своем эндотермические или слабо экзотермические. Во-вторых, азот — газ и его связывание в процессе реакции обычно сопровождается уменьшением числа молей газа, а значит, и уменьшением энтропии. Следовательно, с увеличением температуры изменение энергии Гиббса становится все менее выгодным. Таким образом, при низких температурах реакции с участием N_2 не идут из-за больших энергий активации этих молекул, а при высоких температурах они невыгодны термодинамически.

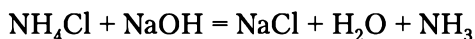
С этих позиций исключительно интересной является реакция азота и водорода с образованием аммиака:



При реакции число молей газа уменьшается, ΔH^0 и ΔS^0 имеют одинаковые знаки, и константа равновесия, равная единице при 200°C , с повышением температуры уменьшается.

Поэтому с позиций термодинамики синтез следует вести при низких температурах и высоких давлениях, тогда равновесие будет максимально сдвинуто вправо — в сторону образования аммиака. Однако, из-за большой прочности связи в молекулах, особенно связи $N \equiv N$, энергия активации реакции настолько велика, что ее скорость становится заметной только при таких температурах, когда равновесие синтеза практических нацело сдвинуто влево. Это означает, что синтез возможен только в присутствии катализатора. В промышленности используются катализаторы на основе железа с различными добавками — Al_2O_3 , K_2O и др. С экономически оправданными скоростью и выходом синтез ведется при температурах $400\text{--}600^\circ\text{C}$ и давлениях $10\text{--}100 \text{ МПа}$.

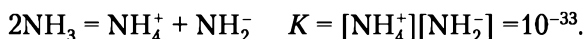
В лабораторных условиях небольшие количества газообразного аммиака получают, действуя щелочью на соли аммония:



или приливая концентрированный раствор аммиака к твердой щелочи.

Молекула аммиака пирамидальна, причем угол $H-N-H$, равный $107,3^\circ$, близок к тетраэдрическому углу ($109,5^\circ$). С позиций метода МО это говорит о значительном вкладе s -электронов в систему связей, а с позиций метода ВС — о локализации неподеленной пары электронов на sp^3 -гибридной орбитали (см. рис. 3.9). Таким образом, по своему электронному строению молекула аммиака подобна молекуле воды, что определяет сходство в свойствах этих веществ. Как и в воде, в жидком аммиаке существуют водородные связи, поэтому его температура кипения (-33°C) относительно велика (у фосфина -87°C).

Подобно воде, жидкий аммиак самоионизируется:



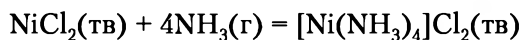
Он является хорошим растворителем для многих неорганических и органических веществ и применяется для проведения различных синтезов. Для аммиака характерно три типа взаимодействий:

1) реакции комплексообразования с участием неподеленной электронной пары;

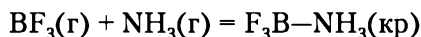
2) реакции замещения водорода;

3) реакции окисления азота.

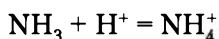
Так, например, аммиак образует многочисленные комплексы с ионами переходных металлов, имеющими вакантные *d*-орбитали:



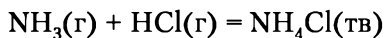
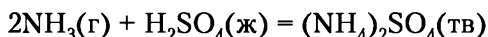
Хорошо реагирует аммиак с галогенидами *p*-элементов. Например:



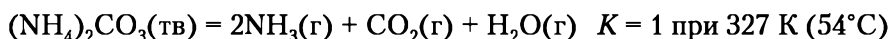
Чрезвычайно охотно он взаимодействует с протоном, образуя *ион аммония*:



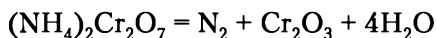
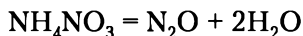
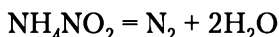
Эта реакция исключительно характерна для аммиака и протекает с участием многих протонсодержащих веществ, например кислот:



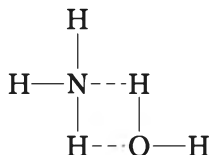
По своим размерам и заряду ион аммония близок к ионам щелочных металлов, и соли аммония во многом похожи на соли этих элементов, в частности практически все они хорошо растворимы в воде. Характерным свойством солей аммония является их низкая термическая стойкость — уже при небольшом нагревании они разлагаются на аммиак и соответствующую кислоту:



Если кислота проявляет окислительные свойства, то при нагревании таких солей ион аммония, как правило, окисляется:



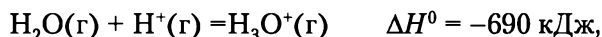
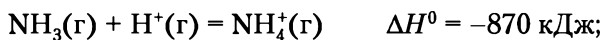
Аммиак очень хорошо растворим в воде. При комнатной температуре один объем воды растворяет около 700 объемов NH_3 . В водном растворе молекулы аммиака частично участвуют в общей системе водородных связей, а кроме того, образуют замкнутые молекулы гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



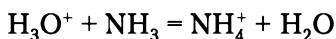
Следует подчеркнуть, что гидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не аналогичен гидроксиду аммония, в котором должна была бы существовать связь $\text{H}_4\text{N}-\text{OH}$. Поскольку азот не может образовать пять ковалентных связей, таких молекул не существует.



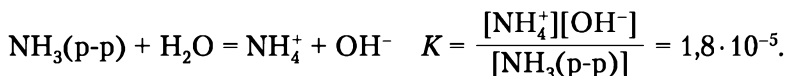
Аммиак прочнее удерживает протон, чем вода



поэтому равновесие

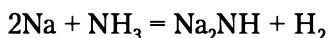


смещено вправо и при растворении аммиака в воде концентрация ионов H_3O^+ по сравнению с чистой водой уменьшается, а значит, концентрация ионов OH^- увеличивается. В результате раствор аммиака в воде имеет щелочные свойства. Количественно они характеризуются константой, которая рассчитывается по отношению ко всему растворенному аммиаку:



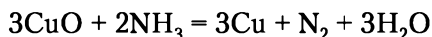
Отсюда следует, что в растворе аммиака с концентрацией 1 моль/л равновесная концентрация гидроксид-ионов близка к $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а рН такого раствора около 11.

Помимо реакций комплексообразования, аммиак вступает в многочисленные реакции замещения. При повышенных температурах аммиак взаимодействует со щелочными металлами с образованием *амидов* MNH_2 и *имидов* M_2NH :



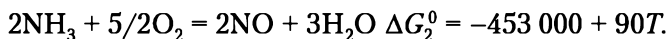
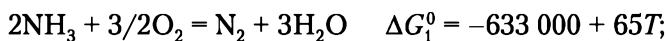
Существует громадное количество производных типа NH_2R , NHR_2 и NR_3 , где R — органический радикал. Например, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ — триметиламин (см. параграф 34.1).

Еще одна группа реакций, в которые вступает аммиак, — это реакции его окисления. При этом аммиак используется либо как восстановитель, например:



либо как объект окисления с целью получения других соединений азота.

Реакция окисления аммиака кислородом чрезвычайно важна как промежуточная стадия получения азотной кислоты. Энергия активации этой сложной реакции велика, и при комнатной температуре процесс полностью заторможен. По мере повышения температуры развивается два параллельных конкурирующих процесса:



Как очевидно из сопоставления величин ΔG^0 , оба процесса сильно экзотермичны и ΔG_1^0 более отрицательно, чем ΔG_2^0 , т.е. окисление аммиака до свободного азота термодинамически выгоднее, чем до NO.

Исследования показали, что платина может быть эффективным катализатором обоих процессов окисления и, что очень важно, NO является про-



межуточным продуктом при окислении NH_3 до N_2 . Поэтому, если время контакта с катализатором достаточно мало, процесс окисления доходит только до образования NO , который, как мы увидим, может быть далее окислен до азотной кислоты.

23.3. Оксиды азота

Соединения азота с кислородом удивительно своеобразны. Объясняется это рядом причин. Во-первых, азот ближе всех элементов к кислороду по электроотрицательности, а значит, связи $\text{N}-\text{O}$ наименее полярны из всех связей $\text{Э}-\text{O}$.

Во-вторых, азот, как и кислород, способен образовывать прочные p -связи, что приводит к повышенной кратности связи в соединениях азота с кислородом.

В-третьих, азот не имеет доступных по энергии d -орбиталей, и в соединениях с кислородом его координационное число не превышает трех.

Существуют оксиды, соответствующие степеням окисления азота от +1 до +5:

Соединение	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	+82	+90	+83	+33	+12

Как видно, для всех газообразных оксидов азота $\Delta H_{f,298}^0 > 0$. Кроме того, за исключением NO , все они образуются из простых веществ с уменьшением числа молей газа, а значит, и с уменьшением энтропии, поэтому изменения энергии Гиббса при образовании оксидов положительны всегда, при любых температурах, а константы равновесия их образования всегда меньше единицы.

Единственным исключением является оксид азота(II). Образование NO из простых тел идет без изменения числа молей и сопровождается небольшим увеличением энтропии:



Отсюда находим, что $\Delta G^0 = 0$ при $T = 7700$ К. Ниже 1500 К это равновесие практически полностью сдвинуто влево и NO неустойчив, но выше 2500 К содержание NO в равновесной смеси становится заметным:

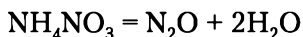
T , К	1500	2000	2500	2900	3200	4000
% NO	0,1	0,6	1,8	3,2	4,4	10

Следовательно, оксид азота(II) можно получить прямым синтезом, нагревая смесь $\text{N}_2 + \text{O}_2$ до 4000–5000 К с последующим быстрым охлаждением ниже 1000 К. Именно так он и образуется в природе при грозовых разрядах. Остальные оксиды могут быть получены только косвенным путем. Таким образом, при стандартных условиях все оксиды азота термодинамически неустойчивы по отношению к распаду на простые вещества, но реакции их разложения заторможены ниже приблизительно 1000 К.

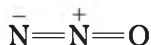
Оксид азота(I) N_2O — оксид диазота, оксонитрид азота(V), закись азота — соединение, в котором азот формально находится в степени окисления



+1. Это бесцветный газ, который легко получается при нагревании нитрата аммония выше 250°C:

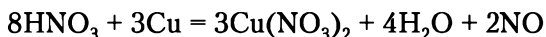


Молекула закиси азота построена следующим образом. Система NNO линейна, и центральный атом азота отдает один электрон второму, конечному атому, приобретая таким путем конфигурацию s^1p^3 и возможность образовать четыре ковалентные связи. Концевой атом азота имеет конфигурацию s^2p^4 с двумя неспаренными электронами и может теперь образовать только две ковалентные связи. Электростатическое взаимодействие дополнительно упрочняет связь:



Из этой формулы очевидно, что в N_2O атомы азота находятся в разных валентных состояниях. Оксид азота(I) легко разлагается на азот и кислород: тлеющая лучинка вспыхивает в N_2O так же, как в кислороде. Оксид азота(I) не реагирует с водой и относится к безразличным оксидам.

Оксид азота(II) NO — монооксид азота — образуется в больших количествах в атмосфере при грозовых разрядах, в результате работы двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей и т.д. В промышленности монооксид азота получают каталитическим окислением аммиака, а в лабораторной практике — действием меди на не слишком концентрированную (5–8 моль/л) азотную кислоту:



Молекула NO содержит нечетное число электронов: на один больше, чем молекула N_2 . С позиций метода МО неспаренный электрон находится на разрыхляющей p -орбитали, так что порядок связи равен 2,5. При такой высокой кратности энергия связи должна быть достаточно велика. Сравним характеристики молекул:

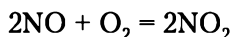
Соединение	O_2	NO	N_2	NO^+
Порядок связи	2	2,5	3	3
Длина связи, нм	0,121	0,115	0,110	0,106
Энергия связи, кДж/моль	494	627	942	1046

Действительно, энергия разрыва связи $\text{N}=\text{O}$ занимает промежуточное положение между энергиями разрыва связей $\text{O}=\text{O}$ и $\text{N}\equiv\text{N}$. Более того, из-за близости электроотрицательностей азота и кислорода полярность связи $\text{N}=\text{O}$ мала и поэтому вклад электростатического взаимодействия, обычно упрочняющий связь, практически отсутствует. Видно, что $E_{\text{св}}$ $\text{N}=\text{O}$ даже меньше, чем полусумма $E_{\text{св}}$ $\text{N}\equiv\text{N}$ и $\text{O}=\text{O}$ (718 кДж/моль). Именно поэтому, несмотря на большую энергию связи, оксид азота(II) (так же как и другие оксиды азота) образуется из простых веществ эндотермически.

Удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к образованию иона *нитрозония* (NO^+), увеличивает кратность связи и упрочняет ее. Известны соединения NOClO_4 , NOHSO_4 , а также многочисленные комплексы переходных металлов, в которых NO^+ участвует как лиганд.

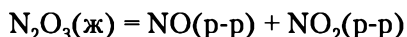


Оксид азота(II) моментально реагирует с кислородом

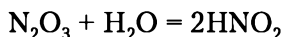


образует взрывчатую смесь с водородом, восстанавливается сернистым газом до N_2O и окисляется галогенами с образованием, например, *хлорида нитрозония* NOCl . Таким образом, как окислительные, так и восстановительные свойства NO выражены достаточно ярко. Оксид азота(II) плохо растворим в воде и, подобно N_2O , относится к безразличным оксидам. В экологическом отношении NO является одним из самых вредных газов.

Оксид азота(III) N_2O_3 — очень неустойчив и существует без разложения только в твердом состоянии ниже температуры плавления (-100°C). Уже в жидкости, имеющей ярко-синий цвет, устанавливается равновесие



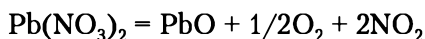
С повышением температуры равновесие смещается вправо, и в газовой фазе при температуре выше -40°C N_2O_3 практически полностью разлагается. При взаимодействии с водой он образует азотистую кислоту:



Оксид азота(IV) NO_2 — диоксид азота — образуется при окислении NO кислородом воздуха. В лабораторных условиях его получают при действии на медь концентрированной азотной кислотой:

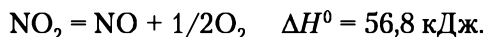


или при термическом разложении нитратов тяжелых металлов, чаще всего нитрата свинца:



Диоксид азота — газ бурого цвета с характерным резким запахом. Он ядовит и сильно раздражает дыхательные пути, вызывая кашель. Диоксид азота, как и монооксид, молекула с нечетным числом электронов — «нечетная молекула».

В чистом виде диоксид существует в узком интервале температур, который, при давлениях, близких к атмосферному, составляет от 140 до 200°C . При более высоких температурах диоксид обратимо разлагается:



Ниже 140°C нечетные молекулы NO_2 связываются вместе, образуя бесцветный димер N_2O_4 , который часто называют тетраоксидом азота:

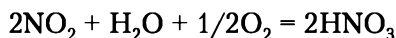
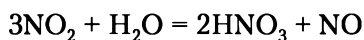
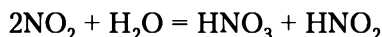


При комнатной температуре в равновесии находится около 20% NO_2 и 80% N_2O_4 . Равновесие между ди- и тетраоксидом азота устанавливается очень быстро, и при комнатной температуре всегда имеется смесь этих веществ. Оба оксида проявляют сильные окислительные свойства, в них горят углерод, сера, металлы.

Диоксид взаимодействует с водой как кислотный оксид, но поскольку соединения азота в четных степенях окисления в водных растворах не су-

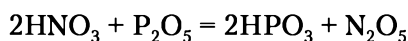


ществуют, взаимодействие NO_2 с водой протекает по-разному в зависимости от условий. Возможны следующие реакции:



Первая из них идет на холоду, вторая — при температурах выше комнатной. В них участвует только NO_2 . Если в воду пропускать смесь диоксида с воздухом, то идет третья реакция.

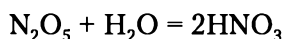
Оксид азота(V) N_2O_5 — азотный ангидрид — может быть получен в результате дегидратации азотной кислоты. Обычно реакцию ведут с оксидом фосфора:



При комнатной температуре и особенно на свету оксид азота(V) разлагается (часто со взрывом), выделяя кислород и NO_2 , и поэтому является сильным окислителем:



Оксид азота (V) является типичным ангидридом и жадно присоединяет воду с образованием азотной кислоты:



Интересно, что в твердом состоянии — это ионное соединение $[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$.

23.4. Кислоты азота

Азотная кислота — наиболее устойчивая кислородная кислота азота и наряду с серной и соляной одна из важнейших неорганических кислот. Чистая азотная кислота — бесцветная жидкость с температурами плавления -41°C и кипения 86°C . Продаваемая кислота всегда окрашена в желтый цвет, так как уже при комнатной температуре идет разложение с выделением NO_2 . Самоионизация чистой HNO_3 незначительна, и жидкость состоит практически из недиссоциированных молекул.

В водном растворе молекулы HNO_3 диссоциируют на ионы водорода и плоские симметричные ионы NO_3^- . При концентрации 0,1 моль/л степень диссоциации HNO_3 превышает 90%, т.е. она является сильной кислотой.

Отличительным свойством азотной кислоты является ее большая окислительная способность, причем, в отличие от других кислот, восстановление молекул HNO_3 протекает кинетически легко. Ионы NO_3^- в щелочной среде восстанавливаются и термодинамически, и кинетически заметно хуже, чем в кислой. С концентрированной азотной кислотой реагируют почти все элементы периодической системы, за исключением благородных газов, золота, платины и еще четырех платиновых металлов, но палладий легко растворяется в азотной кислоте. Целый ряд металлов — в частности железо, хром, алюминий — пассивируются концентрированной азотной кислотой, но легко растворяются в разбавленной.



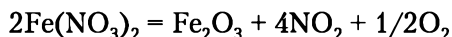
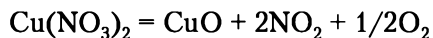
Соли азотной кислоты называются *нитратами*, а нитраты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония называют еще *селитрами* — калийная селитра, аммонийная селитра. Практически все нитраты хорошо растворимы. Растворимость безводных нитратов при 20°C (S , г/100 г H_2O) во многих случаях очень велика:

Нитрат	S	Нитрат	S	Нитрат	S
$Ba(NO_3)_2$	9	$Fe(NO_3)_2$	82	$Cu(NO_3)_2$	125
KNO_3	31	$Fe(NO_3)_3$	83	$Ca(NO_3)_2$	129
$Pb(NO_3)_2$	52	$NaNO_3$	88	NH_4NO_3	200
$Al(NO_3)_3$	62	$Zn(NO_3)_2$	118	$AgNO_3$	222

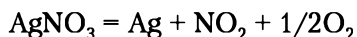
При нагревании под атмосферным давлением все нитраты разлагаются, причем характер разложения определяется природой катиона. Соли большинства щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются до нитритов, выделяя кислород:



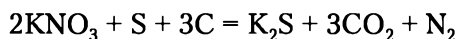
Соли большинства переходных металлов разлагаются до оксидов:



а если оксиды неустойчивы, то до металлов:

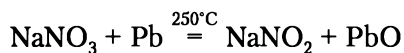


В силу этого все нитраты при нагревании проявляют сильные окислительные свойства. В частности, нитрат калия является составной частью *черного пороха* — смеси селитры, серы и угля, реагирующего при поджигании по реакции

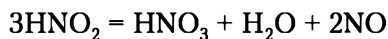
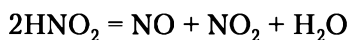


Нитраты натрия, калия, аммония имеют большое значение как *азотсодержащие удобрения*.

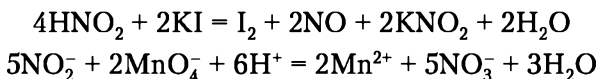
Другая кислородсодержащая кислота азота, в которой он находится в степени окисления +3, — *азотистая кислота* HNO_2 — существует только в разбавленных растворах, хотя соли ее — *нитриты* — вполне устойчивы. Нитриты щелочных металлов, чаще всего натрия, получают либо восстановлением нитратов, либо пропуская в раствор щелочи эквимольную смесь моно- и диоксида азота:



Сама азотистая кислота неустойчива и легко диспропорционирует:



Она относится к числу кислот средней силы ($K_a = 4,3 \cdot 10^{-4}$), и для нее в равной степени характерны как окислительные, так и восстановительные свойства:



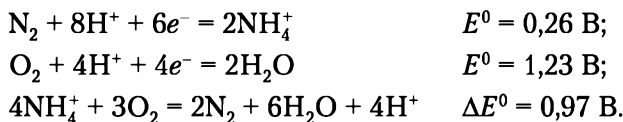
23.5. Окислительно-восстановительные реакции соединений азота в растворах

Таким образом, для химии оксосоединений азота характерно установление равновесий между газообразными оксидами и растворами оксокислот, сопровождающееся окислительно-восстановительными реакциями. Ниже представлены ряд наиболее важных соединений азота, существующих в стандартной кислой среде, и восстановительные потенциалы переходов между ними (E^0 , В; pH = 0):

NO_3^-	$\xrightarrow{0,80}$	NO_2	$\xrightarrow{1,07}$	HNO_2	$\xrightarrow{1,00}$	NO	$\xrightarrow{1,59}$	N_2O	$\xrightarrow{1,77}$	N_2	$\xrightarrow{0,26}$	NH_4^+
		0,94										
			0,96									
				1,12								
					1,24							
						0,86						

В этом ряду соединений восстановительные потенциалы в среднем растут по мере уменьшения степени окисления, и в стандартном кислом растворе все вещества, промежуточные между NO_3^- и N_2 , должны в конце концов диспропорционировать на эти две формы.

Ион NO_3^- должен окислять воду с выделением кислорода, восстанавливаясь до азота, а ион NH_4^+ на воздухе должен окисляться кислородом до азота:



В результате единственным термодинамически устойчивым соединением в этой системе остается свободный азот, и с позиций термодинамики все оксосоединения азота должны восстанавливаться до N_2 .

Кинетика последовательного восстановления иона NO_3^- определяется в основном тремя факторами. Во-первых, относительной лабильностью плоского иона NO_3^- , в котором центральный атом доступнее для атаки, чем в тетраэдрических ионах, таких как ClO_4^- или SO_4^{2-} . Во-вторых, большой энергией связи N—O и, как следствие, большими энергиями активации реакций с участием оксидов азота. Наконец, в-третьих, трудностью зарождения газовой фазы в недрах раствора и относительно малой растворимостью NO и N_2 в воде.

Растворимости азота и его низших оксидов (мл газа/100 мл воды) при температуре 20°C составляют:

NO	N_2O	N_2
4,7	63	1,54

В отличие от них диоксид азота NO_2 не только хорошо растворим, но и реагирует с водой. Из этих данных следует, что диоксид азота не склонен улетучиваться из водного раствора, тогда как монооксид, наоборот, должен легко покидать раствор, избегая дальнейшего восстановления. Закись азота N_2O достаточно хорошо растворима для того, чтобы подвергнуться восстановлению до азота.

В результате при взаимодействии азотной кислоты, например, с металлами термодинамически наиболее выгодно восстановление до N_2 , тогда как кинетически более вероятно выделение NO . Большей глубине восстановления должно способствовать уменьшение концентрации раствора. Наоборот, увеличение концентрации кислоты до 70–80% должно привести, во-первых, к увеличению скорости реакции, в частности первой ее стадии, т.е. процесса образования NO_2 ; во-вторых, к уменьшению растворимости NO_2 , который в кислоте растворим хуже, чем в воде. Наконец, увеличение скорости реакции приводит к увеличению количества теплоты, выделяемой в единицу времени, а значит, и к повышению температуры, что также отрицательно сказывается на растворимости NO_2 . В результате становится более вероятным выделение NO_2 из раствора, чем его дальнейшее участие в реакциях с восстановителем.

Поскольку все упомянутые выше реакции термодинамически разрешены и контролируются только кинетически, в реальных условиях все они протекают одновременно, так что всегда образуется смесь нескольких продуктов восстановления (рис. 23.1). В процессе реакции, несомненно, меняются и концентрация кислоты, и температура, а значит, меняется и состав этой смеси.

Совершенно очевидно, что состав газовой смеси зависит не только от концентрации кислоты, но и от природы восстановителя. Чем активнее восстановитель (т.е. чем меньше его восстановительный потенциал), тем глубже идет восстановление иона NO_3^- . В разбавленных слабокислых растворах, в условиях, благоприятствующих восстановлению промежуточных форм, реакция может дойти до конца, т.е. до образования иона NH_4^+ . Например, такая реакция протекает при взаимодействии очень разбавленной кислоты с цинком:

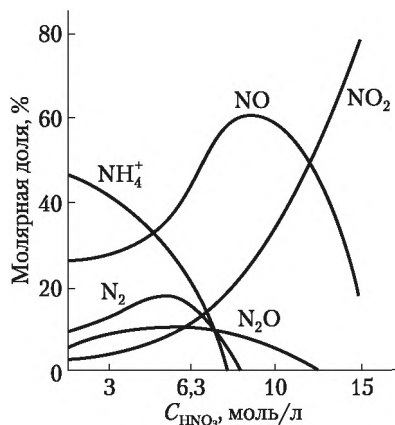
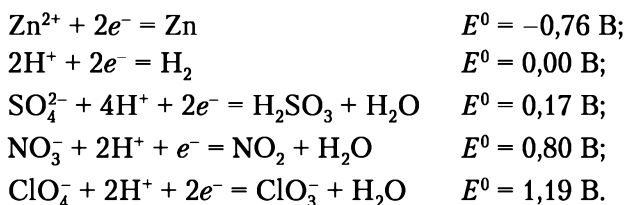
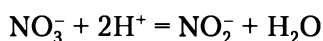


Рис. 23.1. Содержание основных продуктов в смеси, получающейся при восстановлении азотной кислоты различной концентрации

И наконец, последняя особенность процессов восстановления азотной кислоты. Как всякая сильная кислота, HNO_3 в стандартном растворе практически нацело диссоциирована. Следовательно, при действии таких активных металлов, как, скажем, цинк, возможно восстановление не только ионов NO_3^- , но и ионов H^+ . Во многих случаях ионы H^+ восстанавливаются кинетически легче, чем анионы: в растворе серной или хлорной кислоты цинк восстанавливает ионы гидроксония и из растворов выделяется водород, несмотря на то что потенциалы восстановления анионов положительны, а значит, соответствующие реакции термодинамически более выгодны:

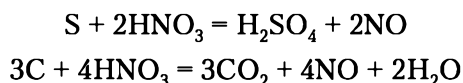


Все дело в том, что тетраэдрические высокосимметричные ионы SO_4^{2-} , ClO_4^- и другие подобные им кинетически весьма инертны. Напротив, плоский ион NO_3^- легко атакуется водородом в момент выделения:

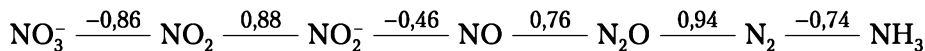


Следствием кинетической лабильности иона NO_3^- является то, что при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород практически никогда не выделяется.

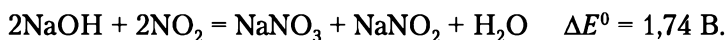
Неметаллы, такие как сера, фосфор, углерод, восстанавливают азотную кислоту, как правило, до NO :



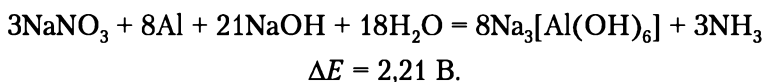
При переходе от кислой среды к щелочной восстановительные потенциалы соответствующих полуреакций становятся менее положительными (E^0 , В; $\text{pH} = 14$):



Как очевидно из значений потенциалов, в щелочной среде устойчивость диоксида азота по отношению к диспропорционированию на ионы NO_3^- и NO_2^- уменьшается (в кислой среде $\Delta E^0 = 0,27 \text{ В}$):



В щелочной среде нитритный анион NO_2^- вполне устойчив, тогда как NO и N_2O по-прежнему должны диспропорционировать. В этих условиях восстановление иона NO_3^- реально протекает чаще всего до NO_2^- либо до свободного азота. В щелочной среде только сильные восстановители, такие как Zn или Al , могут восстанавливать нитраты до аммиака:

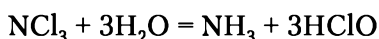
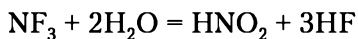


Например, если в пробирку, в которой идет реакция алюминия с раствором щелочи, добавить несколько капель раствора NaNO_3 , то немедленно выделяющиеся газы начинают пахнуть аммиаком.

Таковы разнообразные кислотно-основные и окислительно-восстановительные превращения оксидов и оксокислот азота.

23.6. Галогениды азота

С галогенами азот образует единственное термодинамически устойчивое соединение NF_3 . Остальные тригалогениды неустойчивы. Трихлорид NCl_3 легко разлагается, часто со взрывом, а NBr_3 и особенно NI_3 в сухом виде взрываются от малейшего прикосновения. С точки зрения состояния азота в галогенидах интересно сравнить реакции гидролиза трифторида и трихлорида азота:



Отсюда очевидно, что NF_3 — действительно фторид азота, тогда как NCl_3 на самом деле — нитрид хлора. Заметно меньший, чем в аммиаке, угол между связями F—N—F (102°) и практически полное отсутствие донорных свойств NF_3 указывают на то, что неподеленная пара в трифториде локализована на $2s$ -орбиталях, а не на гибридной sp^3 , как в аммиаке. Поскольку пяти ковалентных связей азот образовать не может, то и пентагалогениды его не существуют, что резко отличает азот от остальных элементов 15-й группы.

Резюме

Переходя от фосфора к азоту, мы поднялись всего на один период в 15-й группе, но разница в свойствах этих элементов очень велика. Сравните свойства фосфора и азота, учитывая, что число валентных электронов в их атомах одинаково, но вакантные $3d$ -орбитали фосфора резко меняют набор его валентных АО, по сравнению с азотом.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Почему азот никогда не образует пять ковалентных связей?
2. Почему продукты восстановления азотной кислоты так разнообразны?
3. Как объяснить, что азот и кислород в широком интервале условий существуют в виде газов, состоящих из двухатомных молекул, а их аналоги — фосфор и сера — в виде разных твердых веществ?

Аналитические задания

1. Азот один из немногих неметаллов, у атомов которых сродство к электрону отрицательно. Объясните причину этого.
2. Энергия связи O—H равна 428 кДж/моль , энергия связи O—N в полтора раза больше — 627 кДж/моль , но водород горит в кислороде, а азот — нет. Объясните данное явление.



Задачи для самостоятельного решения

1. Используя приведенные в тексте значения ΔH^0 и ΔS^0 реакции образования аммиака, определите, при какой температуре константа равновесия реакции (K_p) равна единице. Выше или ниже этой температуры следует вести синтез аммиака?

2. Рассмотрите электронное строение молекул NO, N₂, O₂, используя метод МО. Определите порядок связи в каждой молекуле и покажите, что энтальпия образования NO должна быть небольшой величиной.

3. Составьте уравнения реакций концентрированной азотной кислоты с иодом, серой, селеном, медью, цинком, магнием. В каких случаях и как будут меняться продукты восстановления азотной кислоты при уменьшении ее концентрации?



Глава 24

ХИМИЯ УГЛЕРОДА

Изучив материал, изложенный в главе 24, обучающийся должен:

знать

- положение элемента «углерод» в периодической системе;
- строение электронной оболочки атома углерода;
- методы получения и свойства метана, оксидов, кислот, галогенидов и карбидов углерода, циана и синильной кислоты;

уметь

- написать формулы соединений углерода с водородом, кислородом, галогенами;
- составлять обменные и окислительно-восстановительные реакции с участием соединений углерода;
- определить характер связей, образуемых углеродом в соединениях с водородом, кислородом, галогенами, металлами;

владеть

- навыками определения свойств элемента и простых веществ;
 - представлениями об устойчивости соединений углерода в водных растворах;
 - о роли углерода и его оксидов в химических производствах.
-

24.1. Элемент и простые вещества

Для начала отметим особое состояние электронной оболочки атомов элементов 14-й группы вообще и атома углерода в частности. Мы уже неоднократно говорили о том, что в атомах *s*- и *p*-элементов валентными являются четыре орбитали — одна *s*-АО и три *p*-АО. У всех элементов 14-й группы на этих орбиталях находится по четыре электрона, и в этом смысле 4-я группа является некоторым «водоразделом» среди *s*- и *p*-элементов: слева от нее располагаются электронно-дефицитные элементы, справа — электронно-избыточные. Тем не менее, начиная с кремния, эти элементы могут легко повышать свое координационное число с четырех до шести за счет использования близко лежащих вакантных *d*-АО, с участием которых образуются sp^3d^2 -гибридные орбитали. Таким образом, фактическое число валентных АО у атомов элементов 14-й группы больше числа валентных электронов. Из всех элементов группы только углерод не имеет вакантных *d*-АО, и, если не считать атома водорода, атом углерода — единственный атом, в котором число валентных электронов действительно равно числу валентных орбиталей.

Атом углерода в основном состоянии имеет конфигурацию $2s^22p^2$ с двумя неспаренными *p*-электронами, *s*-парой и вакантной *p*-орбиталью. В таком состоянии атом углерода может образовать две обычные ковалентные связи, причем $2s$ -пара и вакантная *p*-орбиталь остаются неиспользованными. Энергетически такая ситуация исключительно невыгодна. Установлено,



что энергия, выделяющаяся при образовании даже одной связи, образуемой атомом углерода, достаточна для перевода атома с затратой 400 кДж/моль в новое валентное состояние с гибридованными орбиталями sp , sp^2 или sp^3 . В любом случае при гибридизации используются заполненная s - и вакантная p -АО, а число неспаренных электронов становится равным четырем.

В природе углерод сосредоточен в карбонатных породах — известняках (CaCO_3), образующих громадные залежи, и некоторых других карбонатах (MgCO_3). Встречается углерод в свободном состоянии — каменный уголь, графит, алмаз, а также в виде органических веществ — флора, фауна, нефть, природные газы.

Количество соединений углерода столь велико, что для их описания потребовалось выделить самостоятельное направление в химии — *органическую химию*. Число известных органических соединений углерода приближается к 3,5 млн, тогда как число соединений всех остальных элементов составляет около 120 тыс.

В большинстве соединений углерод образует четыре ковалентные связи, но они не могут быть реализованы в двухатомной молекуле C_2 , поэтому простые вещества представляют собой полимерные кристаллические структуры. Углерод образует четыре простых вещества — алмаз, графит, карбины и фуллерены.

В алмазе каждый атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре равноценные σ -связи с другими атомами (см. рис. 6.6). Кристалл алмаза прозрачен в видимой области, имеет высокий коэффициент преломления и самую большую твердость из всех природных веществ. Основные месторождения алмазов сосредоточены в Южной Африке, Индии, Якутии. Самым крупным алмазом до сих пор остается найденный в 1905 г. в Южной Африке кристалл размером $10 \times 6,5 \times 5$ см и массой 621,2 г (3106 карат, 1 карат = 0,2 г).

Графит — это такая форма углерода, в которой его атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. sp^2 -Гибридные орбитали направлены к вершинам треугольника, поэтому в графите каждый атом углерода связан с тремя соседями, образуя плоскую сетку, и, кроме того, имеет один неспаренный электрон на негибридованной p -орбитали, перпендикулярной к плоскости сетки (рис. 24.1).

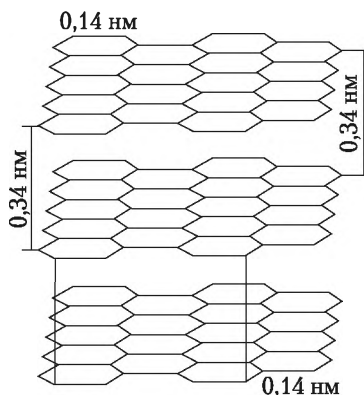


Рис. 24.1. Слоистая структура графита.

Расстояние между слоями в полтора раза больше, чем между атомами в слоях

Эти электроны образуют общую систему π -связей, которая представляет собой наполовину заполненную зону проводимости. В результате графит имеет слоистую структуру, причем связь между слоями осуществляется в основном за счет относительно слабых межмолекулярных сил. Все это определяет свойства графита — он мягок, легко расслаивается, имеет серый цвет и металлический блеск, заметно электропроводен и химически более активен, чем алмаз.

Третья форма существования углерода — *карбин* — черный мелкокристаллический порошок. Его структурные фрагменты — линейные молекулы, в которых атомы находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Два оставшиеся электрона на *p*-орбиталях образуют π -связи. При этом возможно два варианта распределения связей в цепи:



Реально существуют обе линейные структуры. Карбины более активны, чем графит.

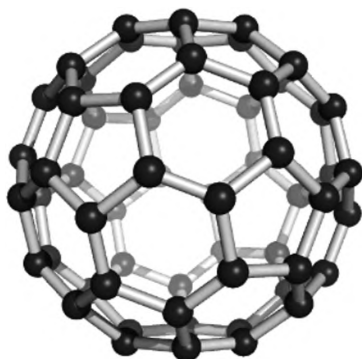


Рис. 24.2. Молекула фуллерена C_{60}

В *фуллеренах* атомы углерода связаны многоцентровыми связями, при этом образуются правильные многогранники, в вершинах которых располагаются атомы. Наиболее характерны системы, содержащие 60 или 70 атомов, представляющие собой практически сферические частицы (рис. 24.2).

Сажа, древесный уголь и другие угли, получаемые из органического и неорганического сырья, представляют собой мелкокристаллический графит, так что обычно термином «углерод» обозначают именно графит той или иной степени дисперсности.

При стандартных условиях углерод (графит) весьма инертен. Он не реагирует с кислородом, водородом, галогенами. На него не действуют растворы кислот и щелочей. При нагревании углерод сгорает в кислороде или на воздухе с образованием CO_2 . С другими неметаллами, кроме фтора и серы, углерод непосредственно не реагирует. Взаимодействие с металлами возможно только при высоких температурах ($1000\text{--}2000^\circ C$), а с водородом — еще и при высоких давлениях (≈ 10 МПа). Низкая реакционная способность углерода (графита) позволяет использовать его как материал для тиглей, электродов, как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

24.2. Метан

С водородом углерод образует громадное количество соединений различной степени сложности (см. гл. 31), но для сопоставления свойств гидридов азота, углерода и бора упомянем только простейший представитель этого класса — *метан* — CH_4 . В ряду $F-O-N-C$ уменьшение заряда ядра должно сопровождаться некоторым уменьшением энергии связи элементов с водородом. В то же время при движении по этому ряду уменьшается число неподеленных пар, остающихся в молекулах гидридов, что должно сопро-



вождаться уменьшением межэлектронного отталкивания, а значит, наоборот, упрочнением связи. Обе эти тенденции приводят к тому, что в ряду $\text{HF}-\text{CH}_4$ энергия связи $\text{N}-\text{H}$ в аммиаке оказывается минимальной:

Соединение	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	565	460	389	410

Отсутствие неподеленных пар в молекуле CH_4 , во-первых, приводит к заметному упрочнению связей и, во-вторых, делает метан гораздо менее реакционноспособным по сравнению с соединениями элементов 15–17-й групп. Высокая симметрия sp^3 -гибридных орбиталей приводит к тому, что тетраэдрические молекулы метана лишены дипольного момента и поэтому межмолекулярные силы слабы, а отсутствие неподеленных пар на атомах углерода делает невозможным образование водородных связей в жидком CH_4 , что сразу же сказывается на его физических свойствах.

Вот как меняются температуры кипения гидридов (°C):

HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
+19	+100	–35	–161

При стандартных условиях CH_4 — бесцветный газ, без запаха и вкуса. Метан в больших количествах содержится в природе в пустотах земной коры, в виде раствора в нефти, выделяется как продукт разложения органических веществ анаэробными бактериями в отсутствие кислорода (*болотный газ*). Несмотря на малое содержание в атмосфере ($7 \cdot 10^{-5}$ % объемн.), метан относится к газам, регулирующим ее «парниковый эффект». Метан добывают десятками миллионов кубометров как сырье для органического синтеза и как топливо.

В лабораторных условиях метан получают при взаимодействии ацетата натрия со щелочью при нагревании:



Химические свойства метана определяются прежде всего координационной насыщенностью его молекулы, которая, в отличие от NH_3 , совершенно неспособна к реакциям присоединения. Именно поэтому при стандартных условиях метан не реагирует с водой, с растворами кислот и щелочей, с кислородом и другими окислителями. С галогенами реакция идет только на свету. В то же время при высоких температурах метан, как и почти все органические вещества, легко окисляется кислородом воздуха, причем реакция сопровождается большим выделением теплоты и это дает возможность использовать метан как высококалорийное газообразное топливо:



По удельной теплотворной способности (50 МДж/кг) метан уступает лишь водороду (120 МДж/кг). Смеси метана с воздухом, содержащие от 5 до 15% объемн. CH_4 , взрывчаты. Взрывы таких смесей в шахтах ежегодно уносят сотни человеческих жизней.

24.3. Оксиды углерода

В отличие от азота углерод образует только два оксида, соответствующие степеням окисления +2 и +4.

Оксид углерода(II) CO — монооксид, угарный газ, молекула которого изоэлектронна с молекулой N_2 . Подобно азоту представляет собой низкокипящее вещество, газообразное и достаточно инертное при стандартных условиях. CO ядовит — предельно допустимая концентрация его составляет 3 мг/м³.

Для описания связи в молекуле CO удобно использовать метод МО, как это было сделано для молекулы N_2 (см. параграф 3.4). Молекулы изоэлектронны, и базисные наборы для них одинаковы, но в случае CO исходные АО углерода и кислорода имеют разную энергию, что приводит к заметным различиям в схемах МО (рис. 24.3).

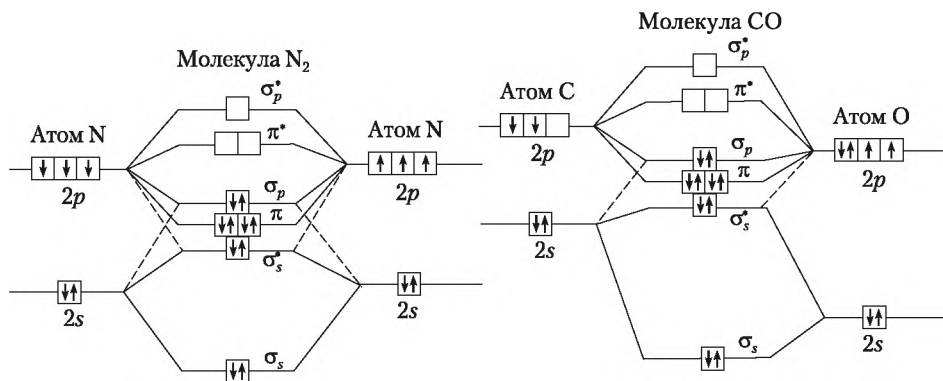
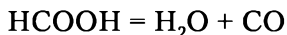


Рис. 24.3. Схемы молекулярных орбиталей молекул N_2 и CO

Как очевидно из схемы, в монооксиде углерода реализуется тройная связь и это самая прочная из всех двухатомных молекул — $E_{св} = 1069$ кДж/моль. В молекуле CO две неподеленные пары, одна из которых находится на самой низкой по энергии МО и локализована на атоме кислорода, а вторая — на самой высокой по энергии занятой МО и локализована на атоме углерода. Наличие этой высокоэнергетической электронной пары приводит к существенным различиям в химических свойствах молекул N_2 и CO. В частности, именно через нее осуществляется взаимодействие CO с гемоглобином в крови, что и приводит к отравлению угарным газом.

С помощью этой пары монооксид взаимодействует с переходными металлами, образуя *карбонилы* — интересный класс нейтральных комплексов.

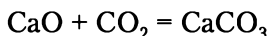
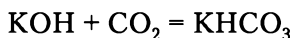
Монооксид углерода практически не растворяется в воде и с ней не реагирует, хотя формально его можно рассматривать как ангидрид муравьиной кислоты, которая легко разлагается, теряя воду:



Оксид углерода(IV) CO_2 — диоксид углерода, углекислый газ — получается при сгорании любых углеродсодержащих веществ в избытке воздуха. Молекула CO_2 линейная с ковалентными кратными связями $O=C=O$. Как и в оксидах азота, прочность π -связей в молекуле CO_2 велика и поэтому диоксид углерода не склонен к полимеризации. Этим он резко отличается от

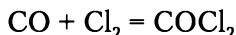
диоксидов других элементов 14-й группы. Уже в случае кремния π -связи имеют заметно меньшую энергию, чем σ -связи, и диоксид кремния образует атомную кристаллическую решетку, в которой атомы кремния имеют координационное число, равное четырем, и образуют четыре σ -связи, а все атомы кислорода являются мостиковыми.

Диоксид углерода проявляет отчетливые кислотные свойства. Он легко реагирует со щелочами и основными оксидами, образуя соли угольной кислоты — *карбонаты*:

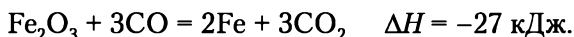
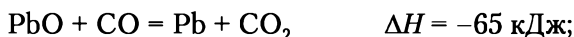
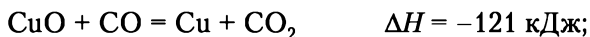


Окислительно-восстановительные свойства оксидов углерода абсолютно несопоставимы со свойствами оксидов азота. В отличие от NO , в атмосфере которого горит фосфор, CO практически не обладает окислительными свойствами, а является достаточно хорошим восстановителем, хотя из-за большой прочности связи $\text{C}\equiv\text{O}$ реакции с ним имеют высокие энергии активизации и почти все заторможены при комнатной температуре.

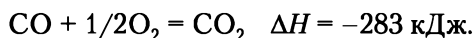
При стандартных условиях CO можно окислить кислородом на гетерогенных катализаторах (MnO_2 с добавками), а из индивидуальных окислителей он количественно окисляется оксидом иода (I_2O_5). На свету монооксид углерода реагирует с хлором, образуя фосген:



При нагревании реакционная способность CO заметно возрастает. При $400\text{--}500^\circ\text{C}$ он восстанавливает многие оксиды металлов:



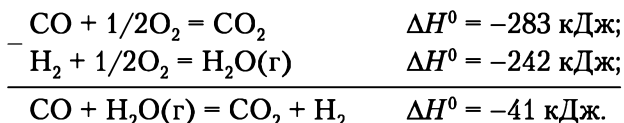
Монооксид горит на воздухе и образует взрывчатые смеси с кислородом, но их воспламенение происходит при $\sim 700^\circ\text{C}$:



Теплота сгорания CO велика и в расчете на моль даже несколько превышает теплоту сгорания водорода (-242 кДж/моль). Именно поэтому монооксид углерода широко используется в промышленности как газообразное топливо.

Близость энтальпий сгорания CO и H_2 свидетельствует об их конкурентноспособности как восстановителей. Эта конкуренция отражается в характеристиках равновесия в системе $\text{CO-H-CO-H}_2\text{O}$.

Возьмем разность двух реакций окисления:



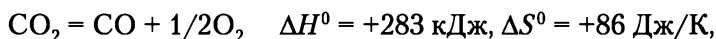
Результирующая реакция, называемая *конверсией* CO , идет без изменения числа молей газообразных веществ, а значит, ΔS^0 ее невелико. По таб-

лицам находим $\Delta S^0 = -42$ Дж/К. Из этих данных очевидно, что $\Delta G^0 = 0$ при ~ 1000 К, или 830°C . Выше этой температуры равновесие сдвинуто влево, при низких температурах — вправо. Пропуская смесь $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ над железохромовым катализатором при $450\text{--}500^\circ\text{C}$, получают водород.

Из анализа этого равновесия следует также, что при низких температурах CO_2 является очень слабым окислителем. Действительно, при стандартных условиях CO_2 практически не проявляет окислительных свойств. Только при высоких температурах такие сильные восстановители, как, например, магний, способны восстанавливать диоксид углерода:

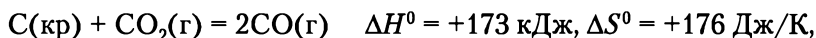


При избытке кислорода основное равновесие, определяющее поведение системы углерод — кислород при высоких температурах, — это равновесие диссоциации CO_2 :



для которого $\Delta G^0 = 0$ при ~ 3300 К.

Отсюда следует, что хотя молекула CO_2 с двумя двойными связями устойчива до очень высоких температур, молекула CO с тройной связью еще более устойчива по отношению к диссоциации, так как существует выше 3300 К. Если же в системе углерод — кислород присутствует избыток углерода, то конкуренция «за кислород» будет определяться равновесием



для которого $\Delta G^0 = 0$ при ~ 1000 К.

Это равновесие очень хорошо отражает возникающую в природе дилемму: что выгоднее — сохранить очень прочную систему σ -связей в твердом углероде, но проиграть в энтропии или проиграть в суммарной энергии связи при переходе к кратным связям в CO , но зато сильно увеличить энтропию системы. Разумеется, подобного рода конкуренция возможна только для соединений легких элементов, когда энергии σ - и π -связей соизмеримы. Из этого примера очевидно, что при низких температурах энергетически более выгодны системы с меньшей кратностью связи, тогда как при высоких температурах более стабильны молекулы с высокой кратностью. Этим определяются существование при высоких температурах таких молекул, как NO , PO , S_2 , P_2 , и их термодинамическая неустойчивость при стандартных условиях.

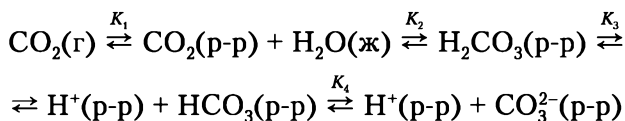
24.4. Кислоты углерода

Большая прочность π -связей в оксидах углерода предопределяет их кислотно-основные свойства. В большинстве случаев уменьшение кратности связи элемент — кислород при увеличении координационного числа в результате гидратации оксидов ведет к образованию устойчивых гидроксопроизводных, как это имеет место при гидратации, например, P_4O_{10} или SO_3 .

В случае углерода картина существенно иная. Энергия p -связей в оксидах углерода даже больше, чем энергия C—OH σ -связей в гидроксидах, и последние оказываются неустойчивыми. В частности, переход от двойной



связи в $O=C=O$ к двум одинарным связям в $O=C(-OH)_2$ невыгоден, и, хотя углекислый газ хорошо растворим в воде (171 мл в 100 воды при $0^\circ C$ и 87,8 мл при $20^\circ C$), основная его масса в растворе находится в виде гидратированного оксида и лишь небольшая часть в форме угольной кислоты. В результате всех взаимодействий в системе $CO_2(г) - H_2O(ж)$ устанавливается следующая совокупность равновесий (константы указаны для $\sim 20^\circ C$):



$$K_1 = [CO_2]/P_{CO_2} = 3,6 \cdot 10^{-2}; \quad K_2 = [H_2CO_3]/[CO_2] = 3 \cdot 10^{-3}; \\ K_3 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 1,3 \cdot 10^{-4}; \quad K_4 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 5 \cdot 10^{-11}.$$

Из этих данных можно сделать несколько выводов.

1. В водном растворе, который находится в равновесии с чистым диоксидом углерода при его парциальном давлении, равным атмосферному, концентрация растворенного CO_2 невелика и равна 0,036 моль/л.

2. Из всего количества растворенного $CO_2(р-р)$ только 0,3% связывается в H_2CO_3 .

3. Полагая, что концентрация ионов водорода определяется только первой стадией диссоциации H_2CO_3 , находим, что рН насыщенного раствора CO_2 равен ~ 4 .

4. При рН = 4 отношение концентрации ионов $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 5 \cdot 10^{-11}/10^{-7} = 5 \cdot 10^{-4}$, таково, что концентрацией ионов CO_3^{2-} действительно можно пренебречь по сравнению с концентрацией HCO_3^- .

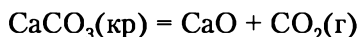
Вся совокупность равновесий очень чувствительна к величине рН и давлению CO_2 . Так, если рассмотренный выше раствор перевести из контакта с чистым CO_2 в условия контакта с воздухом, где P_{CO_2} равно не 101 кПа, а всего 0,03 кПа, происходит интенсивное выделение углекислого газа из раствора и все равновесия смещаются влево. Наоборот, увеличение рН, т.е. добавление к раствору щелочи, смещает всю систему равновесий вправо.

Учитывая, что основная масса диоксида углерода находится в растворе в виде CO_2 , а не в виде кислоты, константу диссоциации $K_a^I H_2CO_3$ записывают обычно по отношению к общей концентрации CO_2 , так, как это делается в случаях с сернистым газом и аммиаком:

$$K_a^I = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = 4 \cdot 10^{-7}.$$

Из всего сказанного ясно, что угольная кислота — слабая кислота и неустойчивое вещество, которое не может быть выделено из водного раствора. Карбонатный анион CO_3^{2-} более устойчив, чем молекулы H_2CO_3 . Он существует и устойчив в отсутствии протонов, т.е. в щелочном растворе или в твердых солях.

Но все же при нагревании карбонаты относительно легко разлагаются:

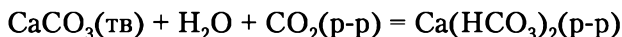


причем температура разложения карбоната тем выше, чем более электроположителен металл, образующий катион, иными словами, чем больше сте-

пень ионности связи в кристалле. Это хорошо видно на примере следующего ряда, где для некоторых карбонатов приведены температуры ($^{\circ}\text{C}$), при которых $P_{\text{CO}_2} = 101 \text{ кПа}$:

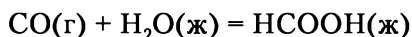
MgCO_3	MnCO_3	FeCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
230	327	405	817	1130	1300

В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Гидрокарбонаты с двухзарядными катионами растворимы, как правило, лучше соответствующих карбонатов. Именно поэтому «карбонатное равновесие» играет чрезвычайно важную роль в природе. Все карстовые явления связаны с образованием и разложением гидрокарбоната кальция:



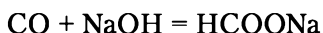
Этим же процессом определяется и карбонатная жесткость воды.

Моноксид углерода, подобно NO , не проявляет основных свойств. Часто его относят к безразличным оксидам, но его взаимодействие со щелочами, как уже отмечено выше, позволяет считать CO ангидридом муравьиной кислоты. Реакция взаимодействия оксида углерода(II) с водой с образованием муравьиной кислоты HCOOH , хотя и экзотермична, но идет с уменьшением числа молей газа, а значит и энтропии. Поэтому уже при стандартных условиях для этой реакции $\Delta G_{298}^0 > 0$:



$$\Delta H^0 = -29 \text{ кДж}, \Delta S^0 = -138 \text{ Дж/К}, \Delta G_{298}^0 = +12 \text{ кДж},$$

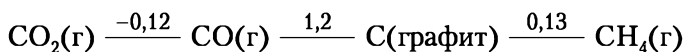
но все-таки константа равновесия еще не слишком мала ($\lg K_{298} = -12\,000/298 \cdot 19,14 = -2$, $K = 0,01$) и если бы не кинетическая инертность CO , то, повышая давление, можно было бы получить достаточно высокие равновесные концентрации муравьиной кислоты. Однако с водой эта реакция не идет, и анион муравьиной кислоты может быть получен только при взаимодействии CO со щелочью при нагревании и, естественно, под давлением:



Соли муравьиной кислоты называются *формиатами*. При действии на раствор формиата рассчитанным количеством серной кислоты получают раствор летучей муравьиной кислоты, которая может быть отогнана из раствора. При обычных условиях это жидкость, смешивающаяся с водой во всех отношениях.

Как следует из значения ΔG^0 , муравьиная кислота при комнатной температуре термодинамически неустойчива и должна разлагаться на воду и CO , но энергия активации реакции велика и разложение заторможено. Присутствие водоотнимающих средств, например H_2SO_4 , катализирует распад, и при действии концентрированной серной кислоты HCOOH распадается на воду и CO .

Окислительно-восстановительные реакции не характерны для углерода и его оксидов. Потенциалы переходов в стандартной кислой среде (E^0 , В; $\text{pH} = 0$):

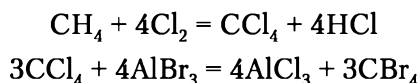


говорят о том, что диоксид, а значит, и карбонатный анион не проявляет сколь-нибудь заметных окислительных свойств. Монооксид должен диспропорционировать, а окислительные свойства самого углерода выражены слабо.

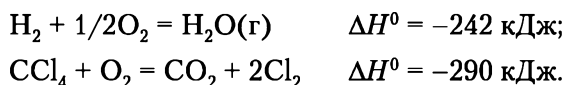
Таким образом, если в водных растворах химия оксо-гидроксопроизводных азота определяется их кислотными свойствами, кинетической лабильностью и многообразием окислительно-восстановительных превращений, то в случае углерода все определяется большой устойчивостью высшего оксида и кинетической инертностью всех остальных участников цепочки.

24.5. Галогениды углерода

Из галогенов углерод непосредственно реагирует только со фтором, образуя газообразный тетрафторид CF_4 . Жидкий при стандартных условиях тетрахлорид и твердые CBr_4 и CCl_4 получают косвенными путями:

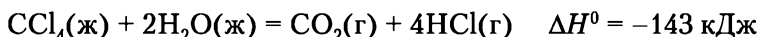


Важнейшей особенностью тетрагалогенидов углерода является их исключительная кинетическая инертность. Это тетраэдрические молекулы, в которых атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Отсутствие вакантных орбиталей и неподеленных пар у атома углерода определяет крайне низкую реакционную способность тетрагалогенидов. Так, например, при взаимодействии CCl_4 с кислородом должно выделяться теплоты больше, чем при горении водорода:



Однако зажечь CCl_4 невозможно и, более того, он применяется в специальных огнетушителях.

Изменение энтальпии при гидролизе тетрахлорида углерода



в 1,5 раза больше, чем при реакции серного ангидрида с водой:

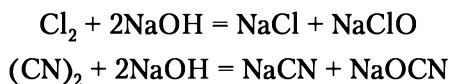


но реально CCl_4 заметно не гидролизуется, не реагирует с кислотами и щелочами даже при кипячении и широко используется для экстракции галогенов и других неполярных веществ из водных растворов.

24.6. Циан и синильная кислота

Совершенно иначе ведет себя соединение углерода с азотом — циан. В молекуле циана $\text{C}\equiv\text{N}$: имеется очень прочная тройная связь, у атома азота сохраняется неподеленная пара, а у атома углерода один неспаренный электрон на sp^3 -гибридной орбитали, что делает циан крайне реакционно-способным, а молекулу циана похожей на атом галогена. Подобно атомам галогенов, циан не существует в виде простой молекулы и моментально образует молекулу дициана $(\text{CN})_2$. Как и хлор, дициан реагирует со щелочами:



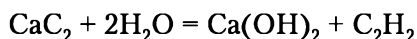


Соединяясь с водородом, дициан образует циановодород — очень слабую *синильную кислоту* HCN — один из самых сильных неорганических ядов. Цианидный анион CN^- , в котором на каждом из атомов локализована неподеленная электронная пара, является чрезвычайно распространенным лигандом в комплексах переходных металлов.

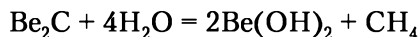
24.7. Карбиды

Помимо соединений с более электроотрицательными элементами — O, N, F, Cl — углерод образует многочисленные соединения с элементами, электроотрицательность которых меньше, чем его самого (2,5). Эти соединения носят название *карбидов* и известны для многих элементов. Так, карбид кремния — *карборунд*, SiC — имеет алмазоподобную решетку и подобно алмазу обладает очень высокой твердостью. Многие карбиды металлов при взаимодействии с водой или кислотами выделяют различные углеводороды, и их разделяют по этому признаку.

Ацетилиды — в основном карбиды металлов 1-й и 2-й групп. Например, карбид кальция CaC_2 , который при взаимодействии с водой выделяет ацетилен:



Метаниды — карбиды алюминия, бериллия и марганца, которые гидролизуются с выделением метана:



Многие переходные металлы образуют карбиды со сложной стехиометрией (Fe_3C , Mn_7C_3).

Резюме

Обратите внимание на следующее. С большинством других элементов углерод образует вполне устойчивые соединения (сравните оксиды углерода и азота). В соединениях углерода (за исключением CO) у атомов углерода отсутствуют как вакантные АО, так и активные неподеленные пары, что делает эти атомы координационно насыщенными. Большая энергия связи и координационная насыщенность приводят к исключительной инертности многих соединений углерода (сравните, например, свойства CO_2 и NO_2 или CCl_4 и NCl_3).

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Почему так велико различие свойств алмаза и графита?
2. Метан можно получить, действуя водой на карбид бериллия. Можно ли заменить воду раствором кислоты или раствором щелочи? Сравните эти реакции с аналогичными процессами с участием нитрида магния.



3. Тетрахлорид углерода крайне инертен. Должен ли тетраиодид отличаться от тетрахлорида по этому признаку?

Аналитические задания

1. Атом углерода в состоянии s^2p^2 содержит два неспаренных электрона и должен был бы образовывать две ковалентные связи. На самом деле в подавляющем большинстве случаев таких связей четыре. Объясните это.

2. Объясните неустойчивость угольной кислоты.

Задачи для самостоятельного решения

1. Постройте схемы МО для молекул CO и N₂. Определите порядок связи в них. Покажите, что энергия связи в молекуле CO должна быть больше, чем в молекуле N₂.

2. Углерод, как и сера, образует два устойчивых оксида. Температуры горения углерода и серы близки — около 1500 К. Объясните, почему при горении серы образуется низший оксид (SO₂), а при горении углерода — высший.

3. Запишите всю цепочку равновесий, устанавливающихся при растворении CO₂ в воде. Напишите выражения констант этих равновесий. Как влияет добавление кислот или щелочей на совокупность равновесий?



Глава 25

ХИМИЯ БОРА

Изучив материал, изложенный в главе 25, обучающийся должен:

знать

- положение элемента «бор» в периодической системе элементов;
- строение электронной оболочки атома бора;
- свойства элемента, простого вещества, соединений бора с водородом, оксида, галогенидов и нитрида бора и борной кислоты;

уметь

- определить характер связей, образуемых бором в соединениях с водородом, кислородом, галогенами, металлами;
- написать формулы соединений бора с водородом, кислородом, галогенами;
- составлять обменные и окислительно-восстановительные реакции с участием соединений бора;
- объяснить особенности строения бороводородов;

владеть

- представлениями об устойчивости соединений бора в водных растворах;
 - об особенностях химических связей в бороводородах.
-

25.1. Элемент и простое вещество

На первый взгляд между бором и углеродом должно быть больше сходства, чем различия — ведь при нашем движении по периоду справа налево от электронно-избыточных элементов — фтора, кислорода, азота, первая вакантная орбиталь в невозбужденных атомах появляется у элемента 4-й группы — углерода, а у элемента 3-й группы — бора число вакантных орбиталей просто увеличивается до двух. В действительности различие в свойствах соединений углерода и бора очень велико и обусловлено это тем, что в случае углерода число электронов равно числу валентных орбиталей и при любой форме гибридизации в образовании связи используются и все электроны, и все орбитали, тогда как в случае бора число валентных электронов уже меньше числа валентных орбиталей, и вакантные орбитали существуют не только в невозбужденных атомах, но и в атомах, полностью использовавших свои электроны для образования связей. Это означает, что после образования трех ковалентных связей атомы бора, сохраняя вакантную орбиталь, остаются еще координационно-ненасыщенными.

В основном состоянии атомы бора имеют конфигурацию $2s^2 2p^1$ с одним неспаренным электроном и двумя вакантными p -орбиталями. В соединениях, как правило, они находятся в состоянии sp^2 - или sp^3 -гибридизации с одной вакантной p - или sp^3 -орбиталью. Использование этих орбиталей в донорно-акцепторном взаимодействии позволяет координационному числу атомов бора увеличиваться до четырех.



В природе содержание бора невелико. Он встречается в виде буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, борной кислоты H_3BO_3 и боросиликатов. Бор образует два простых вещества — аморфное и кристаллическое. Ни то ни другое не обладают металлическими свойствами. Это очень важно для понимания химии бора. Как следует из зонной теории, наличие вакантной валентной орбитали, а значит, отсутствие в твердом теле запрещенной зоны должно привести к появлению в этом теле делокализованных электронов. Бор является единственным электронно-дефицитным элементом, простое вещество которого не имеет металлических свойств.

Суммарная энергия ионизации атома бора (6780 кДж/моль) столь велика, что появление иона B^{3+} практически исключается, и бор, подобно углероду, склонен образовывать ковалентные связи. В результате кристалл бора имеет совершенно уникальную, только для этого элемента характерную структуру. Основную роль при ее образовании играют многоцентровые двух-электронные связи. Наиболее устойчивая система связей реализуется при таком взаимном расположении атомов бора, которое может быть представлено многогранником, называемым *икосаэдром*. Это правильный двадцатигранник с 12 вершинами, где и расположены атомы бора (рис. 25.1).

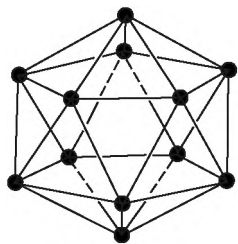


Рис. 25.1. Икосаэдр из атомов бора — структурный фрагмент кристаллического бора

В кристалле бора такие структурные единицы образуют систему, подобную плотной кубической упаковке шаров, в которой икосаэдры связаны между собой ковалентными связями. В результате образуется атомная решетка с многоцентровыми связями, лишь немногим уступающая по твердости алмазу. При повышении температуры часть связей рвется, и бор становится полупроводником.

Естественно, что кристаллический бор, подобно алмазу и графиту, весьма химически инертен при комнатной температуре. При стандартных условиях кислород, галогены, кислоты, в том числе концентрированные азотная, серная, плавиковая кислоты, так же как и щелочи, не действуют на бор. При кипячении он медленно окисляется азотной кислотой и реагирует со щелочами. Однако при высоких (800—1500°C) температурах бор энергично реагирует с большинством элементов, образуя оксид B_2O_3 , галогениды BX_3 , нитрид BN, а также многочисленные соединения с металлами — *бориды*. В отличие от настоящих «-идов», бориды представляют собой сложные системы, не соответствующие обычным стехиометрическим соотношениям между элементами (ZrB_2 , AsB_6 , ThB_4 , NiB_3).

25.2. Соединения бора с водородом

С водородом бор непосредственно не реагирует, однако известно большое число соединений с общей формулой B_xH_y . Простейший член этого ряда BH_3 — *боран* — существует только выше 100°C в равновесии с другими, более сложными гидридами.

При стандартных условиях ему соответствует димер — *диборан* B_2H_6 (рис. 25.2)

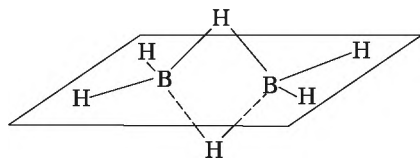


Рис. 25.2. Строение молекулы диборана

В молекуле диборана два атома водорода расположены между атомами бора и участвуют в трехцентровых взаимодействиях В—Н—В, возникающих в результате перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей двух атомов бора и s -орбитали атома водорода. Как и в случае водородной связи (см. рис. 18.1), из трех АО возникают три МО — связывающая, разрыхляющая и несвязывающая. В диборане существуют две такие системы — это связи между атомами бора через мостиковые атомы водорода. В каждой из них участвуют два электрона — по одному от каждого атома бора и еще по одному от каждого из двух мостиковых атомов водорода. Оба электрона располагаются на самой низкой связывающей орбитали, а две другие МО остаются незанятыми. Кроме того, каждый атом бора образует еще две «нормальные» двухцентровые двухэлектронные связи. Трехцентровая связь менее прочна, чем «нормальные» связи, и диборан при нагревании диссоциирует:



Помимо диборана существует большое количество более сложных бороводородов. Наиболее устойчивыми при обычных условиях являются B_4H_{10} , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Все они получаются в виде смеси с B_2H_6 при действии фосфорной кислоты на борид магния MgB_2 .

Концевые и мостиковые атомы водорода лежат в разных плоскостях

Кроме трехцентровых связей В—Н—В в сложных боранах реализуются трехцентровые связи В—В—В и двухцентровые В—В. Строение многих из этих соединений отвечает фрагментам икосаэдра B_{12} , в котором часть атомов бора удалена, а оставшиеся связи насыщаются атомами водорода (рис. 25.3).

Очевидно, что локализованные двухцентровые донорно-акцепторные связи между атомом бора и какими-либо донорными молекулами прочнее, чем трехцентровые двухэлектронные связи в гидриде, и поэтому BH_3 охотно присоединяет донорные частицы, например молекулы NH_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ и др. Наиболее важными являются продукты присоединения иона H^- . Так, например, в эфирных или других неводных растворах легко идет реакция

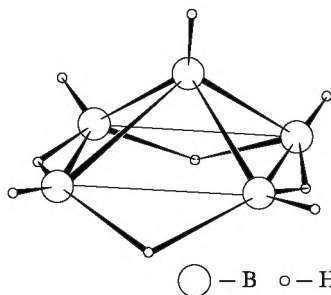
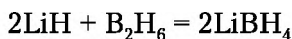
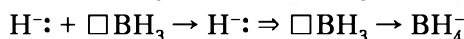
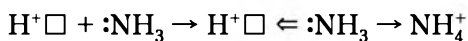
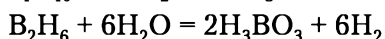
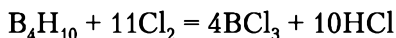
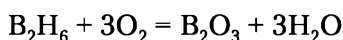


Рис. 25.3. Строение молекулы B_5H_9

Образующийся гидридоборат лития — *боранат лития* — твердое кристаллическое вещество, имеющее ионное строение $[\text{Li}^+][\text{BH}_4^-]$. По своему происхождению и поведению вещества, содержащие ион BH_4^- , в известной мере подобны солям аммония



Все гидриды бора — весьма реакционноспособные вещества, при обычных условиях бурно реагирующие с водой, галогенами, часто самовозгорающиеся на воздухе:

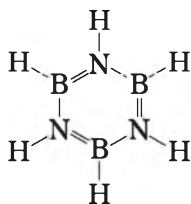


Все они являются сильными восстановителями и используются при синтезе различных органических соединений в неводных средах.

Кроме бинарных гидридов для бора характерны сложные соединения с водородом. Это вещества, содержащие одновременно бор и углерод — *карбораны*, бор и азот — *азобораны*.

Введение атомов углерода в бороводородные скелеты повышает их устойчивость. Так, замещение двух атомов бора на атомы углерода в икосаэдрическом скелете резко увеличивает термическую устойчивость карборана $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ по сравнению с простыми бороводородами. На основе карборанов синтезированы некоторые полимеры, обладающие ценными свойствами.

Система из атомов BN изоэлектронна системе C—C. В частности, хорошо изучен аналог бензола — *боразол* $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, содержащий ароматическое кольцо с чередующимися атомами бора и азота:

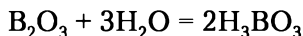


25.3. Оксид бора и борная кислота

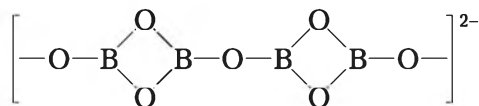
С кислородом бор реагирует только при нагревании, образуя единственный оксид B_2O_3 . Оксид бора существенно отличается от оксидов азота и углерода, в которых отсутствуют вакантные орбитали и существуют только локализованные ковалентные связи. Напротив, в B_2O_3 атом бора имеет вакантную орбиталь, а атом кислорода — две неподеленные пары. В результате создаются идеальные условия для донорно-акцепторного взаимодействия, которое гораздо более эффективно в полимерной структуре, чем в изолированной молекуле. Именно поэтому молекулы B_2O_3 существуют только в газовой фазе при температурах около 2000°C , при обычных же условиях оксид бора представляет собой твердое полимерное вещество, построенное из тетраэдров BO_4 , в которых все атомы кислорода являются мостиковыми.

Температура плавления B_2O_3 невелика ($450^\circ C$). При этой температуре жидкость имеет большую вязкость, и образование сложной кристаллической структуры идет медленно. Поэтому при охлаждении расплава образуется не кристалл, а стекло, и оксид бора является одним из лучших стеклообразователей.

Оксид бора легко и обратимо реагирует с водой, образуя борную кислоту:



Борная кислота — твердое вещество, заметно растворимое в воде (5 г/100 г воды при $20^\circ C$) и некоторых органических растворителях. Кристаллы борной кислоты имеют слоистую структуру, в которой молекулы связаны прочными водородными связями. Частичное удаление воды ведет к образованию связей $B-O-B$, при этом в решетке чередуются плоские треугольные фрагменты BO_3 и тетраэдрические BO_4 . В результате появляется большое число полимерных анионов сложного строения, например тетраборатный анион, включающий четыре фрагмента BO_3 :



Особенностью борной кислоты является то, что ее кислотные свойства определяются не диссоциацией с отщеплением протона, а образованием гидроксокомплекса с участием вакантной p -орбитали:

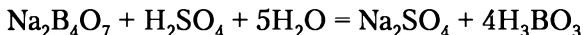


Нормальные — средние — бораты могут быть получены лишь сплавлением борной кислоты со щелочами или основными оксидами. Как правило, они содержат полимерные анионы и отвечают простейшей формуле $M(BO_2)_n$, где M — n -зарядный катион, например $Ca(BO_2)_2$.

Из растворов, получаемых при нейтрализации борной кислоты, кристаллизуются соли со сложными анионами. Наиболее распространенной из них является гептаоксотетраборат натрия — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — *бура*:



При действии кислот на раствор буры реакция протекает в обратном направлении:



Из всего сказанного очевидно, что и оксид бора, и борная кислота резко отличаются по свойствам от оксидов и гидроксидов азота и углерода.

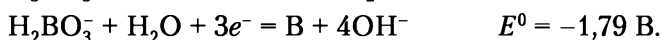
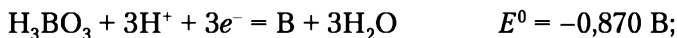
Наличие вакантной орбитали у атома бора приводит к образованию донорно-акцепторной связи $O \rightarrow B$, что невозможно ни в соединениях углерода, ни в соединениях азота. Именно поэтому оксиды углерода и азота газообразны, а оксид бора — труднолетучее вещество.

В отличие от азота и углерода, для которых характерны простые оксоанионы NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , бор образует большое число разнообразных полимерных анионов.



Окислительно-восстановительные превращения в растворах соединений бора практически невозможны — во всех своих соединениях он имеет степень окисления +3.

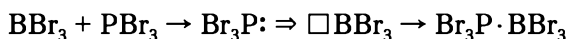
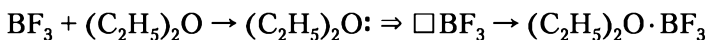
Принципиально могут происходить только два перехода:



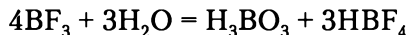
Значения потенциалов таковы, что бор должен реагировать с водой как в кислой, так и в щелочной среде, но особенности кристаллической структуры делают его кинетически чрезвычайно инертным, так что реально эти реакции не идут.

25.4. Галогениды бора

Относительно инертен бор и в реакциях с галогенами, с которыми он медленно реагирует лишь при сильном нагревании. Известны все четыре галогенида бора. Это достаточно летучие, легко гидролизующиеся вещества с молекулярным типом кристаллической решетки. Все галогениды склонны к реакциям присоединения частиц, обладающих донорными свойствами, таких как молекулы спиртов, эфиров, аминов, и ионы галогенов:

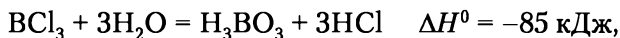


Реакция присоединения иона галогена особенно характерна для фторида бора. В результате при его гидролизе образуется тетрафторборная кислота:



Поскольку в ионе BF_4^- и бор, и фтор валентно насыщены, ковалентная связь этой частицы с водородом невозможна, и фторборная кислота существует только как совокупность ионов в растворе, хотя соли ее, образующие ионные кристаллические решетки, фторбораты элементов 1-й и 2-й групп, вполне устойчивы.

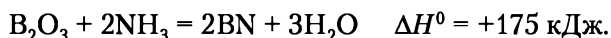
Остальные галогениды и галогенборатные анионы быстро и полностью гидролизуются даже на холоду:



что резко отличает их от галогенидов углерода.

25.5. Нитрид бора

Из других соединений бора упомянем его нитрид BN, который получается при высокой примерно температуре (1500°C) либо в результате непосредственного взаимодействия бора и азота, либо при реакции оксида бора с аммиаком:



Нитрид бора — вещество, изоэлектронное с углеродом. Изоэлектронные системы обладают обычно сходными свойствами, и, действительно, подоб-

но углероду BN существует в двух модификациях, одна из которых по строению и свойствам подобна графиту, другая — алмазу, в частности обладает почти такой же твердостью и инертностью.

Таким образом, отсутствие вакантных d -АО не позволяет бору проявлять металлические свойства. В полной мере электронно-дефицитным p -металлом является аналог бора в группе — алюминий, с него мы и начнем рассмотрение свойств тех p -элементов, простые вещества которых являются металлами.

Резюме

Теперь крайне полезно сравнить свойства этих трех элементов. Электронно-избыточный азот: в большинстве его бинарных соединений присутствует неподеленная s -пара. Отсюда небольшая прочность и высокая кинетическая активность соединений азота.

Электронно-достаточный углерод: в большинстве его бинарных соединений использованы и все электроны, и все АО. Отсюда большая прочность и высокая кинетическая инертность соединений углерода.

Электронно-дефицитный бор: в большинстве его бинарных соединений использованы все электроны, и еще должна бы остаться вакантная АО. Ее использование приводит к образованию трехцентровых связей и полимерных структур, что сопровождается упрочнением соединений и увеличением их кинетической инертности.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. В атоме бора три валентных электрона. Каким образом достигается у бора координационное число, равное четырем?
2. Какие особенности электронного строения заставляют молекулы NH_3 и BH_3 легко вступать в реакции, но приводят к инертности молекулы CH_4 ?
3. Бор, в отличие от азота и углерода, которые дают только самые простые кислородсодержащие анионы, образует многочисленные полимерные анионы гораздо охотнее, чем простые. Как это связано с электронным строением атома бора?
4. Какие причины заставляют димеризоваться боран?

Аналитические задания

1. Система BN изоэлектронна системе CC . Отсюда возникает подобие свойств алмаза и нитрида бора, бензола и боразола, но среди углеводородов нет аналога соединению H_4BNH_4 . Объясните данное явление.
2. Боронат лития используют в полевых условиях для получения водорода. Напишите уравнение его реакции с водой и докажите, что она дает максимально возможный объем водорода на единицу массы из всех реагирующих с водой веществ.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассмотрите, используя метод ВС, электронное строение молекул всех гидридов p -элементов второго периода. В чем отличие молекулы BH_3 от остальных молекул? К чему оно приводит?
2. Рассмотрите, используя метод ВС, электронное строение молекулы BF_3 и обсудите возможность существования иона BF_4^- . Сильная или слабая кислота соответствует этому иону? Почему в водных растворах не существует ион BCl_4^- ?



Глава 26

P-МЕТАЛЛЫ

Изучив материал, изложенный в главе 26, обучающийся должен:

знать

- положение *p*-металлов в периодической системе;
- строение электронной оболочки их атомов;
- свойства алюминия и других элементов 13-й группы, олова и свинца, висмута;
- химию водных растворов соединений электронно-дефицитных элементов;

уметь

- объяснить зависимость характерных степеней окисления *p*-металлов от эффекта инертной пары;
- составить уравнения обменных и окислительно-восстановительных реакций с участием соединений *p*-металлов;
- определить характерные степени окисления *p*-металлов;
- продемонстрировать изменение свойств *p*-металлов в группах периодической системы на примере 13-й группы;

владеть

- представлениями о координационных возможностях *p*-металлов;
 - о характере связей, образуемых *p*-металлами в соединениях с водородом, кислородом, галогенами, металлами;
 - об образуемых ими комплексных соединениях, в частности гидроксокомплексах в водных растворах.
-

26.1. Алюминий

Первым (с наименьшим значением квантового числа валентных электронов) представителем *p*-металлов является алюминий.

Элемент и простое вещество. В основном состоянии атом алюминия имеет конфигурацию $3s^23p^1$ с одним неспаренным электроном и двумя вакантными *p*-АО. Даже в валентном состоянии с конфигурацией $s^1p_x^1p_y^1p_z^0$, одна из *p*-АО остается вакантной. В результате в простом веществе зона проводимости, формируемая из $3s$ - и $3p$ -АО, не заполнена, и простое вещество характеризуется металлическими свойствами.

В виде простого вещества алюминий представляет собой мягкий белый металл. При контакте с кислородом алюминий легко окисляется и на поверхности металла образуется тонкий, толщиной в несколько молекул, слой оксида. Оксид очень тверд, прочно связан с поверхностью металла, вода с ним не реагирует, а кислород через него практически не диффундирует. В результате поверхностный слой оксида надежно защищает металл от дальнейшего окисления.

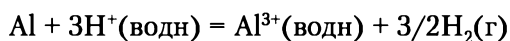
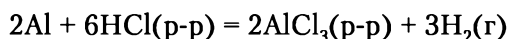
Чем чище металл, тем прочнее защитный слой на его поверхности.



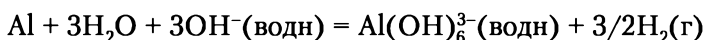
В природе алюминий находится в форме оксида (глинозем — Al_2O_3 , боксит — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и различных алюмосиликатов. Алюминий входит в десятку наиболее распространенных элементов, а из *p*-металлов стоит на первом месте.

Как говорилось в параграфе 16.7, алюминий получают электролизом оксида, растворенного в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). Металл и его сплавы находят широкое применение в электротехнике и как легкие конструкционные материалы в авио-, ракето-, автомобилестроении, соединения алюминия используются в текстильной, кожевенной, бумажной и других отраслях промышленности.

Несмотря на наличие защитной оксидной пленки, реакционная способность алюминия велика. При стандартных условиях металл реагирует с галогенами, кислородом, серой, водой. Металл легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, но концентрированная серная и азотная кислоты его пассивируют, упрочняя оксидную пленку на поверхности металла.



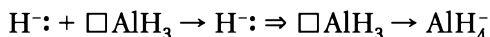
Даже легче, чем в кислотах, алюминий растворяется в сильных щелочах:



Соединение с водородом. Алюминий с водородом непосредственно не реагирует, хотя известно твердое полимерное соединение AlH_3 — *алан*, в котором, подобно B_2H_6 , существуют трехцентровые связи, но координационное число алюминия равно шести. Выше 100°C AlH_3 необратимо разлагается на простые вещества. Гидрид алюминия бурно реагирует с водой:



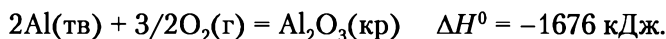
Известны его производные — *аланаты*, имеющие ионное строение, например KAlH_4 — аланат калия — $\text{K}^+[\text{AlH}_4^-]$. Ион AlH_4^- , подобно иону BH_4^- , является продуктом координации иона H^- молекулой AlH_3 :



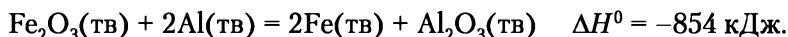
Аланаты — весьма реакционноспособные вещества, используемые как сильные восстановители:



Оксид. С кислородом алюминий образует единственное устойчивое соединение — Al_2O_3 :



Количество теплоты, выделяющееся при образовании Al_2O_3 , столь велико, что алюминий «отнимает» кислород от многих оксидов. Например:



Это позволяет использовать алюминий в качестве восстановителя при получении других металлов из оксидов (*алюминотермия*).

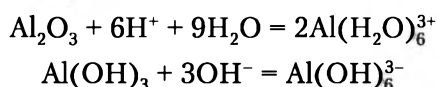


Кристаллический оксид — *корунд* — имеет ионную кристаллическую решетку, в которой ионы O^{2-} образуют плотную гексагональную упаковку, а ионы Al^{3+} находятся в ее октаэдрических пустотах (см. параграф 6.2). Встречающиеся в природе прозрачные кристаллы корунда, окрашенные примесью хрома в красный цвет (*рубины*) или примесью титана и железа — в синий (*сапфиры*), высоко ценятся как драгоценные камни. Синтетические рубины и сапфиры производятся в промышленных масштабах.

Во всех своих устойчивых соединениях алюминий находится в степени окисления +3, поэтому окислительно-восстановительные превращения для его соединений, в частности оксида и гидроксида, не характерны.

Как оксид, так и гидроксид алюминия не растворяются в воде, но легко растворимы в разбавленных кислотах и щелочах, т.е. являются амфотерными соединениями.

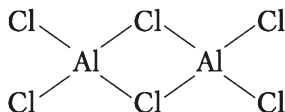
Координационное число иона алюминия в водных растворах, как правило, равно шести. Такому состоянию алюминия в стандартном кислом растворе ($pH = 0$) соответствуют частицы $Al(H_2O)_6^{3+}$, а в стандартном щелочном ($pH = 14$) — $Al(OH)_6^{3-}$:



При других значениях pH в растворах существуют более сложные формы. Поскольку это обстоятельство характерно для всех p -металлов, поведение их катионов в растворах, в частности гидролиз, будет рассмотрено далее специально (см. параграф 26.5).

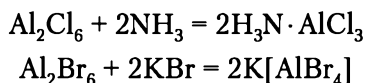
Катион $Al(H_2O)_6^{3+}$ существует и в кристаллах, поэтому многочисленные соли алюминия кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов. Например: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Из растворов, содержащих одновременно сульфаты алюминия и калия, выделяются октаэдрические кристаллы, имеющие формулу $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Подобного рода двойные сульфаты, с общей формулой $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, получившие название *квасцов*, образуют многие трехзарядные катионы и ионы щелочных металлов, включая ион NH_4^+ .

Галогениды. С хлором, бромом и иодом алюминий образует легколетучие молекулярные соединения. В парах галогениды находятся в виде димерных молекул, например Al_2Cl_6 :



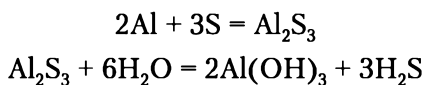
в которых атом алюминия одной молекулы использует валентную p -АО для образования донорно-акцепторной связи с атомом хлора другой молекулы, формируя таким образом тетраэдрическое окружение атомов металла.

В присутствии других донорных частиц димеры разрушаются:



В отличие от других галогенидов безводный фторид алюминия представляет собой ионный кристалл, практический нерастворимый в воде.

При нагревании алюминий реагирует практически со всеми неметаллами, но большинство его бинарных соединений полностью гидролизуются при контакте с водой. Например:



Именно по этой причине сульфид алюминия не осаждается из водных растворов.

26.2. Общая характеристика элементов 13-й группы

Среди электронно-дефицитных элементов 13-й группы лишь бор может образовывать прочные ковалентные связи. Для остальных элементов более характерно образование ионных структур. Наличие вакантной *p*-АО приводит к тому, что атомы элементов этой группы выступают в роли акцепторов электронной пары, повышая свое координационное число до четырех, но уже у алюминия становится возможным акцептирование электронных пар на вакантные *d*-АО, и тогда координационное число повышается до шести.

В своих соединениях металлы 13-й группы могут находиться как в степени окисления +3, так и +1. Для алюминия последняя не характерна, и молекулы Al_2O и AlGa существуют только в парах при высоких температурах (более 1000°C), но для таллия $6s^2$ -пара становится инертной, и соединения Tl(I) более характерны, чем соединения Tl(III) , которые проявляют сильные окислительные свойства. Соединения In(I) и особенно Ga(I) — сильные восстановители.

Простые вещества Ga, In, Tl — легкоплавкие металлы. Размеры катионов M^{3+} этих элементов больше, чем Al^{3+} , и они хуже вписываются в пустоты ПГУ атомов кислорода. В результате оксиды этих металлов обладают меньшей твердостью, чем Al_2O_3 , хуже сцепляются с поверхностью металла и не столь эффективно, как в случае алюминия, предохраняют металл от воздействия кислорода и влаги воздуха.

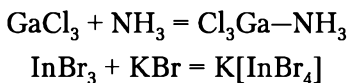
Свойства гидридов бора и алюминия рассмотрены выше. Для остальных элементов соединения с водородом не характерны.

Устойчивость высших оксидов вниз по группе уменьшается. Оксиды M_2O_3 бора, алюминия и галлия термически чрезвычайно устойчивы, In_2O_3 отщепляет кислород выше 850°C , а Tl_2O_3 разлагается уже ниже 100°C на Tl_2O и кислород.

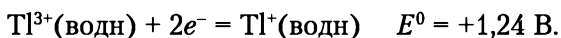
Оксид B_2O_3 обладает только кислотными свойствами, Al_2O_3 и Ga_2O_3 — амфотерны, а In_2O_3 и Tl_2O_3 — нерастворимы в щелочах, т.е. являются основными. Подобным образом ведут себя и гидроксиды.

Фториды металлов MF_3 имеют ионные кристаллические решетки — они тугоплавки и нелетучи. В остальных тригалогенидах связи преимущественно ковалентные — это сравнительно легкоплавкие и летучие соединения, в газовой фазе, подобно Al_2Cl_6 , все они димерны.

Для тригалогенидов элементов 13-й группы исключительно характерны акцепторные свойства. Они легко и прочно присоединяют молекулы аммиака, эфиров, спиртов и т.д., в том числе и ионы галогенов:



Таллий образует два ряда устойчивых соединений $Tl(I)$ и $Tl(III)$. Последние являются сильными окислителями, как это очевидно из значения восстановительного потенциала:



Оксосоединения $Tl(I) - Tl_2O$ и $TlOH$ похожи по свойствам на соединения щелочных металлов. В частности, Tl_2O реагирует с водой, а $TlOH$ — сильное основание.

Галогениды $Tl(I)$ по свойствам похожи на соединения серебра — они малорастворимы и светочувствительны.

Соединения галлия, индия и особенно таллия ядовиты.

26.3. Олово и свинец

Элементы и простые вещества. Атомы этих элементов 14-й группы имеют конфигурацию ns^2np^2 , но, в отличие от атома углерода, в них имеются относительно близкие по энергии nd -АО, с участием которых, как мы видели на примере элементов 13-й группы, возможно повышение координационного числа до шести. В 13-й группе металлические свойства явно выражены уже у элемента третьего периода — алюминия. В 14-й группе отчетливые металлические свойства появляются только у элемента пятого периода — олова.

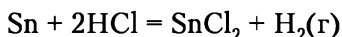
При стандартных условиях олово — типичный металл серебристого цвета с искаженной кубической упаковкой атомов (β -олово, или белое олово). Ниже $13,2^\circ\text{C}$ устойчива другая аллотропная модификация — α -олово (серое олово), имеющее алмазоподобную кристаллическую решетку (см. рис. 6.6), в которой реализуются четыре ковалентных связи каждого атома, поэтому в α -олове координационное число атомов равно четырем, тогда как в β -олове оно близко к восьми. Вследствие этого плотность α -Sn значительно меньше, чем β -Sn ($5,75$ и $7,31 \text{ г/см}^3$, соответственно).

Реально переход β -Sn в α -Sn происходит при температурах $-30...-40^\circ\text{C}$, причем из-за большой разницы в плотностях изделия из металлического олова рассыпаются в порошок. Это превращение получило название *оловянная чума*.

Свинец представляет собой типичный металл с правильной кубической плотной упаковкой атомов, где его КЧ = 12.

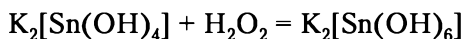
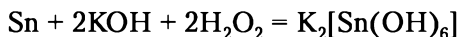
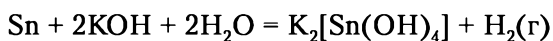
Для олова примерно в равной мере характерны соединения, в которых оно находится в степенях окисления +2 и +4. Для свинца, элемента шестого периода, соединения со степенью окисления +2 гораздо более устойчивы.

В химическом отношении эти элементы ведут себя как малоактивные металлы. Олово заметно амфотерно, свинец практически проявляет лишь основные свойства. В разбавленных кислотах металлы медленно растворяются с образованием катионов Sn^{2+} и Pb^{2+} :



Большинство типичных солей свинца — галогениды, сульфат, карбонат и т.д. малорастворимы, поэтому свинец плохо растворяется в HCl и H_2SO_4 .

Олово при нагревании растворяется и в щелочах с образованием *станитов* — гидроксокомплексов Sn(II) , которые в присутствии окислителей переходят в соединения Sn(IV) :

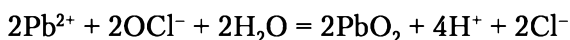
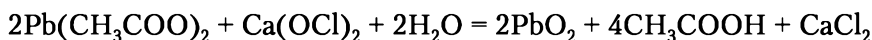


Соединения олова и свинца с водородом — SnH_4 и PbH_4 — крайне неустойчивы.

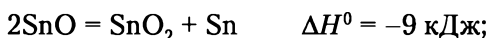
Оксиды. При взаимодействии с кислородом металлы ведут себя по-разному: олово образует оксид олова(IV), или диоксид SnO_2 , а свинец — монооксид PbO .

Монооксиды олова и свинца обычно получают термической дегидратацией гидроксидов, осажденных из водных растворов.

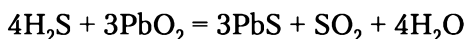
Диоксид свинца получают, окисляя ион Pb^{2+} в водном растворе:



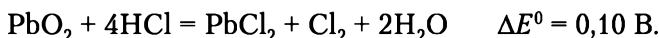
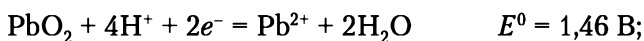
Соотношение устойчивости моно- и диоксидов характеризуются реакцией диспропорционирования монооксидов:



Из этих данных очевидно, что SnO , подобно CO , термодинамически неустойчив и его существование определяется кинетическими причинами. Наоборот, PbO вполне устойчив, тогда как PbO_2 является сильным окислителем и легко восстанавливается. Действительно, сероводород, например, вспыхивает при контакте с PbO_2 , причем в зависимости от условий возможны два процесса:

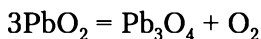
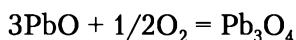


В водном растворе PbO_2 окисляет многие вещества, в частности ион Cl^- :



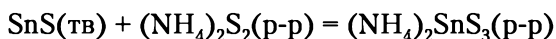
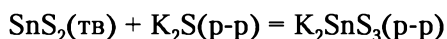
С позиций термодинамики реакция должна протекать легко, но из-за малой растворимости PbCl_2 , образующего защитную пленку на поверхности PbO_2 , она кинетически затруднена и хорошо идет лишь при нагревании.

Кроме PbO и PbO_2 существует еще один промежуточный оксид Pb_3O_4 (сурик). Это вещество яркого красно-оранжевого цвета получается при нагревании на воздухе до 500°C как PbO , так и PbO_2 :



Действительная формула сурика — $(\text{Pb}_2^{\text{+2}}, \text{Pb}^{\text{+4}})\text{O}_4$, в его составе на два атома свинца(II) приходится один атом свинца (IV). В кристаллической решетке $(\text{Pb}_2, \text{Pb})\text{O}_4$ атомы Pb(IV) находятся в октаэдрическом окружении из атомов кислорода, а атомы Pb(II) связывают эти октаэдры между собой.

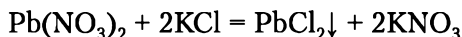
Олово образует два сульфида: коричневый SnS и золотисто-желтый SnS_2 , тогда как свинец — только черный PbS . Сульфиды олова легко реагируют с избытком сульфидных ионов, переходя в тиоанионы (тиостаннаты):



В присутствии сульфидных анионов $\text{Sn}(\text{II})$ окисляется даже таким слабым окислителем, как S_2^{2-} . В отличие от олова свинец не образует тиоанионов.

Галогениды. Оба металла непосредственно реагируют с галогенами. Олово образует два ряда галогенидов SnX_2 и SnX_4 , а свинец — практически только PbX_2 . Из тетрагалогенидов свинца известны только PbF_4 и очень неустойчивый PbCl_4 .

Дигалогениды олова — солеобразные вещества, хорошо растворимые в воде, в растворе сильно гидролизированные. Дигалогениды свинца — кристаллические вещества, малорастворимые в воде, осаждаются из растворов при действии галогенид-ионов:



Тетрагалогениды — молекулярные соединения: SnCl_4 и PbCl_4 — жидкости, SnBr_4 и SnI_4 — твердые легкоплавкие и летучие вещества. Все они являются сильными кислотами Льюиса, легко присоединяют донорные молекулы аминов, эфиров, спиртов, взаимодействуют с галогенидами щелочных металлов и аммония, используя для этого вакантные *nd*-АО:



Подобно тригалогенидам элементов 13-й группы, тетрагалогениды олова присоединяют молекулы воды, что приводит к их полному и необратимому гидролизу.

Известны многочисленные соли $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$. Соли олова — сульфат, нитрат, хлорид и т.д., как правило, содержат в своем составе воду и заметно растворимы. Соли свинца, наоборот, безводны и малорастворимы, а растворимые соли — нитрат, ацетат, гидрокарбонат — очень ядовиты.

26.4. Висмут

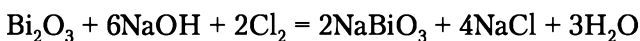
Элемент и простое вещество. В атоме висмута пять валентных электронов: $6s^2 6p^3 6d^0$. В силу особенностей *6s*- и *6p*-АО (см. параграф 22.6) *6s*-электроны заметно прочнее связаны с ядром чем *6p*, и в большинстве соединений висмут имеет степень окисления +3 и лишь в редких случаях +5. Если не придавать большого значения различию в степенях окисления, то по своим химическим свойствам висмут похож на свинец.

В свободном состоянии это легкоплавкий, малоактивный металл, не реагирующий ни с обычными кислотами, ни со щелочами. Подобно свинцу, висмут не образует гидроида.

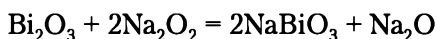
Оксиды. Как и свинец, висмут дает два оксида — Bi_2O_3 и Bi_2O_5 . Низший оксид термически устойчив, проявляет слабые окислительные свойства и практически не проявляет восстановительных. Подобно PbO , Bi_2O_3 обладает практически только основными свойствами и нерастворим в щелочах. Большинство солей висмута малорастворимо. Хорошо растворим нитрат, который легко получается при взаимодействии оксида или металла с азотной кислотой:



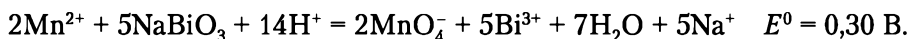
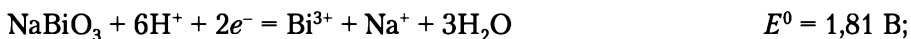
Высший оксид — Bi_2O_5 — еще менее устойчив, чем PbO_2 , и в чистом виде не существует. Для него характерны кислотные свойства, и соответствующие соли — *висмутаты* — могут быть получены окислением суспензии твердого Bi_2O_3 в сильнощелочном растворе:



или сплавлением оксида с пероксидом натрия:



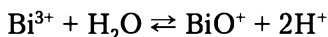
Висмутаты нерастворимы в воде и являются очень сильными окислителями, например они легко окисляют $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{VII})$:



Галогениды. Тригалогениды висмута представляют собой типичные соли, не очень хорошо растворимые в воде и при этом подвергающиеся сильному гидролизу.

Из пентагалогенидов известен только твердый BiF_5 . И все же дополнительный по сравнению со свинцом электрон в оболочке атома висмута приводит к ослаблению «металлических» свойств этого элемента. Так, свинец при стандартных условиях чрезвычайно пластичен, а висмут — хрупок.

В отличие от свинца в химии висмута очень важным является образование в результате гидролиза не гидроксо-, а оксокатиона:



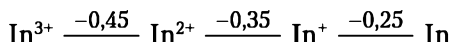
Катион BiO^+ — висмутил, в котором атомы связаны прочной ковалентной связью, существует не только в растворах, но и как самостоятельный катион в кристаллических солях, таких как BiOCl , BiONO_3 .

26.5. Химия водных растворов соединений электронно-дефицитных элементов

Хотя все электронно-дефицитные элементы могут существовать в соединениях по крайней мере в двух степенях окисления (не считая простых веществ), окислительно-восстановительные реакции в водных растворах для этих элементов гораздо менее разнообразны, чем для электронно-избыточных галогенов или халькогенов. Это обусловлено тем, что Ga^+ и In^+ уже на холоду восстанавливают воду с выделением водорода, а $\text{Pb}(\text{IV})$, как



и Bi(V), не образует водорастворимых соединений. Например, для ионов индия восстановительные потенциалы (E^0 , В, рН = 0) равны

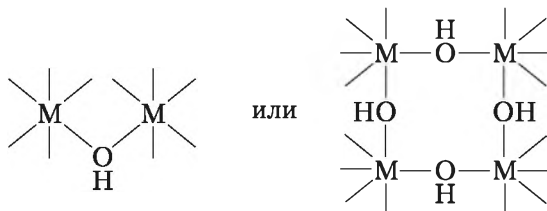


Из рассмотренных выше реально только два элемента — Tl и Sn — могут находиться в водных растворах в виде простых катионов и в окисленной, и в восстановленной формах. В кислой среде восстановительный потенциал перехода $\text{Tl(III)} \rightarrow \text{Tl(I)}$ $E^0 = +1,24$ В, а перехода $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$ $E^0 = +0,15$ В. Отсюда следует, что Tl(III) должен окислять воду и его существование обусловлено кинетическими причинами, а обе формы олова действительно устойчивы в водном растворе. Соединения олова используются как «мягкие», «нежные» окислители — Sn(IV) и восстановители — Sn(II) в аналитической химии, органическом синтезе и других областях.

По сравнению с окислительно-восстановительными переходами, гораздо более разнообразны процессы превращения ионов электронно-дефицитных элементов, протекающие в водных растворах при изменении рН. Если такие анионы, как SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , присутствуют в водном растворе в одном и том же состоянии в широком интервале значений рН, практически от 0 до 14, то ионы, которые соответствуют, например, Al(III) или Sn(IV), чрезвычайно разнообразны и количественное соотношение различных форм сильно зависит от рН.

Гидроксиды, соответствующие многозарядным катионам, имеют амфотерный характер и легко образуют комплексные соединения с анионом OH^- . Чаще всего координационное число металла в них, как и в аквакатионах, равно шести, например, Al(OH)_6^{3-} или Sn(OH)_6^{2-} . Состоянию ионов с координационным числом, равным шести, в «крайних» случаях соответствуют аквакатион $\text{M(H}_2\text{O)}_6^{+q}$ в сильно кислом или гидроксоанион M(OH)_6^{+q-6} в сильно щелочном растворе. В средах, рН которых близок к семи, должны существовать нейтральные частицы $[\text{M(H}_2\text{O)}_{6-q}(\text{OH})_q]$, выделяющиеся в виде осадков гидроксидов с общей формулой $\text{M(OH)}_q \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Детальное исследование состояния ионов в растворах показало, что наряду с простейшими — *моноядерными формами* — в растворах существуют многочисленные и зачастую достаточно сложные *полимерные формы*, в которых ионы металла связаны мостиковыми гидроксогруппами. Например:



Образование таких группировок обусловлено наличием вакантных орбиталей у катионов металлов, т.е. их электронно-дефицитным характером. Разумеется, и характер полимерных форм, и соотношение их концентраций зависят не только от рН, но, в значительной степени, и от общей концентрации соли в растворе и от температуры.

В растворах солей алюминия доказано существование полиядерных катионов $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ и даже $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Подобные формы харак-

терны и для других катионов. Например, для свинца известны $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ и $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$; для висмута — $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ и $\text{Bi}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$.

Все эти сложные формы так или иначе участвуют во всех равновесиях, которые устанавливаются в водных растворах, в частности в равновесии гидролиза.

Таким образом, при гидролизе катионов металлов реально образуются не простейшие формы, а зачастую весьма сложные, комплексные полимерные гидроксокатионы. Это означает, что уравнение реакции гидролиза, например



реально только в том смысле, что правильно отражает увеличение концентрации ионов водорода, т.е. уменьшение рН при гидролизе катионов, но весьма условно отражает состояние ионов металлов в растворе. Как уже было сказано, действительное состояние продуктов гидролиза зависит не только от рН, но и от общей концентрации ионов в растворе, и от температуры, и от свойств анионов.

Резюме

В главных группах периодической системы при увеличении заряда ядра, т.е. при движении по группе сверху вниз, энергии *p*- и *d*-АО сближаются. Поэтому у тяжелых элементов вакантные *d*-АО фактически являются валентными. Проследите, как меняются координационные числа элементов при переходе от второго к третьему, а затем к пятому периоду.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Какие особенности электронного строения соединений приводят к тому, что трифторид бора кипит при -100°C , а трифторид алюминия — при $+1300^\circ\text{C}$?
2. В двух стаканах находится водный раствор HI . В один стакан всыпали оксид свинца(II), в другой — оксид свинца (IV). В каком стакане окраска раствора изменилась?
3. Имеются два раствора с одинаковой концентрацией соли алюминия. В одном растворе $\text{pH} = 6$, в другом $\text{pH} = 14$. В одном из них преобладающей формой ионов алюминия является $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$. Какая форма ионов алюминия преобладает в другом стакане?

Аналитические задания

1. Опишите разницу процессов, происходящих при добавлении избытка раствора сульфида натрия к растворам хлорида алюминия, сульфата олова(II) и нитрата свинца. Напишите уравнения реакций, происходящих в каждом случае.
2. Составьте уравнения реакций с азотной кислотой всех элементов 14-й группы. Объясните различия в продуктах реакций.
3. Если пропускать хлор в щелочной раствор, содержащий Sn(II) , то его легко окислить до Sn(IV) . Напишите уравнение этой реакции. Можно ли таким же путем окислить Bi(III) до Bi(V) ?



Задачи для самостоятельного решения

1. Рассмотрите в рамках метода ВС электронное строение молекулы Al_2Cl_6 . Как смещается равновесие $2\text{AlCl}_3 = \text{Al}_2\text{Cl}_6$ при изменении температуры?
2. Используя метод ВС, объясните, почему *p*-металлы образуют по два достаточно устойчивых оксида, в которых степень окисления элемента отличается на две единицы.



Глава 27

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив материал, изложенный в главе 27, обучающийся должен:

знать

- положение d -элементов в периодической системе элементов;
- строение электронной оболочки и координационные возможности их атомов;
- связь пространственной структуры и окраски комплексов с числом d -электронов и силой поля лигандов;

- свойства комплексов сильного и слабого поля;

- варианты изомерии комплексных соединений;

уметь

- используя теорию поля лигандов, объяснить характерные свойства комплексных соединений d -элементов: окраску, магнетизм, устойчивость;

- составлять обменные и окислительно-восстановительные реакции с участием соединений d -элементов, в том числе и комплексных;

владеть

- представлениями об изомерии комплексных соединений;
 - представлениями о природе химической связи в координационных соединениях.
-

Перейдем теперь к рассмотрению свойств d -элементов. В гл. 17 уже говорилось о том, что внутри переходных рядов элементы близки между собой по свойствам. В частности, общим свойством всех d -элементов является склонность к комплексообразованию. Это свойство настолько важно, что необходимо специально рассмотреть причины образования, строение и химическое поведение координационных соединений d -элементов, начиная с особенностей строения атомов этих элементов.

27.1. Строение атомов d -элементов

Вдоль каждого переходного ряда последовательно заполняется электронами $(n - 1)d$ -оболочка. В частности атомы элементов первого переходного ряда содержат сверх замкнутой оболочки аргона следующие электроны (рис. 27.1).

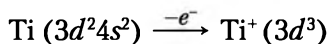
Очевидно, что электроны на одной и той же d -орбитали равноудалены от ядра, и поэтому при движении вдоль переходного ряда каждый следующий электрон очень слабо экранирует растущий заряд ядра. В результате этого вдоль каждого переходного ряда эффективный заряд, действующий на d -электроны, нарастает и, соответственно, растут электроотрицательность (см. табл. 2.1) и потенциалы ионизации (см. рис. 17.4).



	3d	4s
Sc	$\uparrow \square \square \square \square$	$\uparrow\downarrow$
Ti	$\uparrow \uparrow \square \square \square$	$\uparrow\downarrow$
V	$\uparrow \uparrow \uparrow \square \square$	$\uparrow\downarrow$
Cr	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow
Mn	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$
Fe	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$
Co	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$
Ni	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$
Cu	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	\uparrow
Zn	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

Рис. 27.1. Электроны в атомах элементов первого переходного ряда

Полезно запомнить, что при ионизации у d -элементов сначала отрываются ns -электроны, причем ионы содержат только d -электроны, например



Дело в том, что в ионе, даже однозарядном, роль притяжения электронов к ядру по отношению к межэлектронному отталкиванию становится больше, чем в нейтральном атоме. Соответственно, и роль главного квантового числа в определении энергии валентных электронов становится важнее, чем орбитального, и энергетический уровень $4s$ -электронов оказывается выше, чем $3d$ -уровень. Таким образом, не только атомы, но и ионы переходных элементов часто имеют незамкнутую d -оболочку, и их соединения могут содержать неспаренные электроны. Например, электронная конфигурация $3d^3$ иона Cr^{3+} включает три неспаренных электрона



Эти ионы весьма устойчивы и довольно инертны химически. Они присутствуют в водных растворах солей хрома(III), придавая им зеленый цвет, в виде примеси к Al_2O_3 в кристаллической решетке рубина, окрашивая его в красный цвет, в хромокалиевых квасцах $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и во многих других соединениях. Наличие незамкнутой d -оболочки отражается на физических и химических свойствах простых веществ и соединений d -элементов, определяет их окраску и магнитные свойства, но не делает их похожими на активные свободные радикалы типа $\cdot\text{CH}_3$. Дело в том, что у d -элементов всех трех переходных рядов (атомные номера 21–30, 39–48 и 57–80) $(n-1)d$ -орбитали по энергии в целом близки к ns - и np -орбиталям (см. рис. 2.13), поэтому их относят к валентным. Однако $(n-1)d$ -орбитали обладают меньшей радиальной протяженностью по сравнению с ns - и np -орбиталями, по размеру они ближе к $(n-1)s$ - и $(n-1)p$ -орбиталям (см. рис. 2.10). Последнее обстоятельство уменьшает способность $(n-1)d$ -орбиталей участвовать в образовании ковалентных связей, именно поэтому соединения

с неспаренными d -электронами могут быть весьма инертными кинетически и устойчивыми термодинамически.

Большой набор валентных орбиталей и валентных электронов приводит к гораздо большему разнообразию степеней окисления d -элементов в соединениях по сравнению с s - и p -элементами. При этом устойчивые степени окисления совершенно не обязательно должны отличаться друг от друга на две единицы, как в главных подгруппах, например марганец может иметь в своих соединениях 10 степеней окисления — все подряд от -2 до $+7$.

Наличие большого числа валентных орбиталей (одна ns , две np и пять $(n-1)d$), часть которых остается вакантной, придает ионам переходных металлов свойства акцепторов электронных пар. Это обеспечивает им возможность образовывать координационные связи с донорными лигандами и выступать в качестве центральных ионов в многочисленных комплексных соединениях. Таким образом, строение атомов переходных элементов создает предпосылки для образования множества соединений, в том числе комплексных, с разнообразными степенями окисления.

27.2. Химическая связь в координационных соединениях

Очевидно, что связь в координационных соединениях полностью отвечает общим теоретическим представлениям о химической связи (см. гл. 3), однако важнейшие свойства этих соединений — магнетизм, цвет, устойчивость и реакционную способность — можно успешно интерпретировать с помощью несколько упрощенного подхода к их электронному строению, получившего название «теория поля лигандов».

Простейший вариант *теории поля лигандов* в применении к комплексам d -элементов основан на следующих приближениях.

1. Связь между центральным ионом и лигандами считается электростатической. Хотя это явное упрощение, но для невысоких степеней окисления его нельзя считать слишком грубым, так как все переходные элементы обладают небольшой электроотрицательностью (от 1,2 до 1,8). (В общем случае связи $M-L$ имеют характер полярных ковалентных связей, причем степень их ионности уменьшается с ростом степени окисления M .)

2. Центральным ион с электронной конфигурацией d^n рассматривается структурно, т.е. рассматриваются волновые функции d -электронов.

3. Лиганды рассматриваются как отрицательные точечные заряды или диполи, создающее вокруг центрального иона электростатическое поле, воздействующее на его d -электроны.

4. Учитывается пространственная структура комплексного иона.

В качестве примера рассмотрим с этих позиций действие поля лигандов на свойства октаэдрических комплексов (рис. 27.2).

В результате электростатического отталкивания от отрицательно заряженных лигандов (вспомним приближение 1) энергия d -электронов центрального иона повышается, причем d -орбитали оказываются энергетически неравноценными: наибольшее отталкивание будут испытывать $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали, поскольку они обращены прямо к вершинам октаэдра, наименьшему отталкиванию подвергнутся d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали, наиболее удаленные от лигандов.



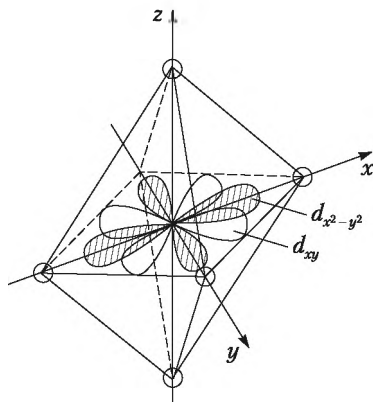


Рис. 27.2. Октаэдрический комплекс

Показаны две из пяти d -орбиталей центрального иона: $d_{x^2-y^2}$, ориентированная на лиганды, расположенные в экваториальной плоскости xy , и d_{xy} , ориентированная между ними. Очевидно, что электроны на орбитали $d_{x^2-y^2}$ испытывают большее, чем на d_{xy} , отталкивание от лигандов

В результате этого пятикратно вырожденный d -уровень расщепится на два подуровня — верхний, называемый e_g , к которому относятся $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбитали, и нижний, называемый t_{2g} ¹, которому принадлежат d_{xy} , d_{xz} , и d_{yz} -орбитали (рис. 27.3).

Величина расщепления обычно обозначается $\Delta_{\text{окт}}$ или просто Δ . Отметим, что расщепление не изменяет среднюю энергию d -орбиталей в комплексе, и, если принять ее за нуль, то e_g -орбитали будут иметь энергию $+3/5\Delta$, а t_{2g} -орбитали $-2/5\Delta$.

d -Электроны центрального иона заселяют t_{2g} - и e_g -орбитали в соответствии с принципом минимума энергии и принципом Паули. Заселение электро-

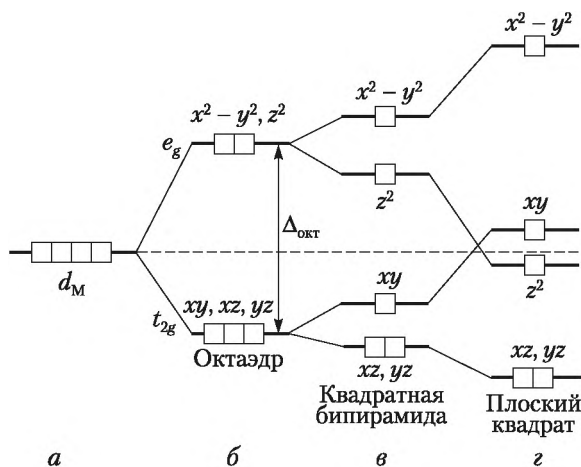


Рис. 27.3. Действие электростатического поля лигандов на энергию d -орбиталей:

a — пятикратно вырожденный уровень энергии d -электронов в октаэдрическом комплексе;

$б$ — два его подуровня; $в$ — квадратная бипирамида; $г$ — квадратный комплекс

¹ Названия заимствованы из теории симметрии: e означает дважды, а t — трижды вырожденные уровни, нижние индексы отражают характер симметрии каждого набора.

нами t_{2g} -орбиталей приводит к понижению энергии, а заселение e_g — к повышению энергии системы, по сравнению с энергией свободного иона в сферическом поле. Суммарный эффект называется *энергией стабилизации полем лигандов* (ЭСПЛ).

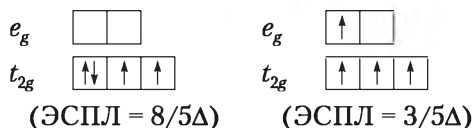
Если центральный ион имеет один электрон, как, например, Ti^{3+} в $Ti(H_2O)_6^{3+}$ или в TiF_6^{3-} , то в основном состоянии этот электрон, естественно, располагается на t_{2g} -подуровне, образуя конфигурацию t_{2g}^1 . Энергия этой системы ниже, чем в случае иона d^1 в сферическом поле, на $2/5\Delta$ (ЭСПЛ = $= 2/5\Delta$). При возбуждении единственный электрон, находящийся на t_{2g} -орбитали, должен перейти на e_g -подуровень, поглощая кванта света $h\nu = \Delta$.

В общем случае для любых электронных конфигураций центрального иона величины $h\nu$ и Δ связаны между собой, что позволяет определять величины расщепления Δ из спектров поглощения координационных соединений. Значения Δ зависят от природы и заряда центрального иона и лигандов. Как правило, они лежат в пределах 250–700 кДж, которым соответствует энергия квантов видимого света, поэтому многие комплексы переходных металлов окрашены. Лиганды можно расположить в ряд, называемый спектрохимическим, в котором Δ уменьшается независимо от природы центрального иона:

$CO, CN^- > Phen > NO_2^- > En > NH_3 > NCS^- > H_2O > F^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$
(напомним, что сокращенные обозначения лигандов приведены в параграфе 3.9).

27.3. Комплексы сильного и слабого полей

Продолжим рассмотрение электронных конфигураций октаэдрических комплексов и перейдем к случаю нескольких d -электронов. Электронные конфигурации d^2 и d^3 однозначно преобразуются в t_{2g}^2 и t_{2g}^3 с двумя и тремя неспаренными электронами соответственно (табл. 27.1). Четвертый электрон имеет две возможности: оказаться четвертым на подуровне t_{2g} , т.е. вторым на одной из трех t_{2g} -орбиталей (ЭСПЛ = $8/5\Delta$), или занять место на e_g -подуровне с образованием конфигурации $t_{2g}^3e_g^1$ (ЭСПЛ = $3/5\Delta$):



В первом случае выигрывается большая энергия стабилизации полем лигандов, но резко возрастает межэлектронное отталкивание. Во втором случае при проигрыше в энергии стабилизации межэлектронное отталкивание минимально.

Первая возможность реализуется в случае сильного поля лигандов, при котором Δ больше, чем проигрыш в отталкивании. Обычно это имеет место для двухзарядных ионов металлов первого переходного ряда M^{2+} с лигандами, начинающимися спектрохимический ряд (приблизительно до En), или для переходных d -металлов второго и третьего рядов почти со всеми лигандами. Это обусловлено тем, что Δ существенно растет при переходе от пер-



Действие октаэдрического поля лигандов на ионы с конфигурациями $d^1 - d^{10}$

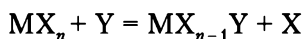
d^n	Примеры ионов	Электронная конфигурация	Суммарный спин	ЭСПЛ, Δ	Примечания
d^1	Ti ³⁺	t_{2g}^1	1/2	2/5	Одинаковые электронные конфигурации для слабого и сильного полей
d^2	V ³⁺	t_{2g}^2	1	4/5	
d^3	Cr ³⁺	t_{2g}^3	3/2	6/5	
d^4	Mn ³⁺	$t_{2g}^3 e_g^1$	2	3/5	Слабое поле
		t_{2g}^4	1	8/5	Сильное поле
d^5	Mn ²⁺ Fe ³⁺	$t_{2g}^3 e_g^2$	5/2	0	Слабое поле
		t_{2g}^5	1/2	2	Сильное поле
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	$t_{2g}^4 e_g^2$	2	2/5	Слабое поле
		t_{2g}^6	0	12/5	Сильное поле
d^7	Co ²⁺	$t_{2g}^5 e_g^2$	3/2	4/5	Слабое поле
		$t_{2g}^6 e_g^1$	1/2	9/5	Сильное поле
d^8	Ni ²⁺	$t_{2g}^6 e_g^2$	1	6/5	Одинаковые электронные конфигурации для слабого и сильного полей
d^9	Cu ²⁺	$t_{2g}^6 e_g^3$	1/2	3/5	
d^{10}	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	

вого ко второму и третьему рядам, поскольку при этом растет радиальная протяженность d -орбиталей. Случаю сильного поля для четырех d -электронов отвечает конфигурация t_{2g}^4 с суммарным спином 1 (низкоспиновые комплексы), а случаю слабого поля — $t_{2g}^3 e_g^1$ со спином 2 (высокоспиновые комплексы).

Как очевидно из табл. 27.1, случаи слабого и сильного полей различаются для конфигураций $d^4 - d^7$ и одинаковы для $d^1 - d^3$ и $d^8 - d^{10}$. Приведенные значения суммарного спина хорошо согласуются с экспериментальными магнитными моментами комплексов.

Видно также, что энергия стабилизации полем лигандов для октаэдрических комплексов достигает максимального значения $12/5\Delta$ для d^6 -комплексов в случае сильного поля лигандов. Действительно, такие комплексы весьма распространены и устойчивы — достаточно вспомнить целую гамму синтезированных Вернером комплексов Co(III) или исключительно устойчивую химически желтую кровяную соль $K_4[Fe(CN)_6]$.

Характер распределения электронов по t_{2g} - и e_g -орбиталям влияет не только на термодинамическую устойчивость комплексов, но и на их реакционную способность, т.е. на кинетическую характеристику. По скорости реакции замещения лигандов



комплексы принято делить на лабильные и инертные. *Лабильными* принято считать комплексы, у которых реакции замещения лигандов при обычных условиях идут настолько быстро, что их можно изучать только специальными скоростными методами, а к *инертным* относят комплексы, у которых реакции замещения лигандов можно изучать традиционными аналитичес-

кими методами (отбор проб, спектрофото- и рН-метрия). Как правило, оказывается, что инертные комплексы имеют большие величины Δ и ЭСПЛ, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ (d^6 , комплекс сильного поля) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ (d^8 , комплекс элемента третьего переходного ряда). Очевидно, что эти термодинамически прочные комплексы требуют большой энергии активации для реакции, идущей с разрывом одной из связей металл — лиганд.

27.4. Пространственная структура комплексов и роль поля лигандов

Теория поля лигандов не ограничена октаэдрическими комплексами и позволяет рассматривать любые координационные соединения.

Так, в тетраэдре d -уровень расщепляется также на два подуровня (рис. 27.4), но само расщепление меньше (приблизительно $4/9$ от октаэдрического, так как лигандов всего четыре, а не шесть). Как правило, все тетраэдрические комплексы — это комплексы слабого поля (высокоспиновые).

Четыре лопасти $d_{x^2-y^2}$ -электрона (показаны штриховкой) равноудалены от лигандов, а лопасти d_{xy} -электрона (показаны светлыми) направлены к ребрам тетраэдра; $d_{x^2-y^2}$ -электрон испытывает меньшее отталкивание от лигандов, чем d_{xy} -электрон.

Хотя устойчивость координационного полиэдра зависит не только от энергии стабилизации полем лигандов, но и от прочности связей металл — лиганд, числа лигандов и их взаимного отталкивания, однако наблюдается некоторая корреляция между распространенностью разных типов координации и ЭСПЛ. Так, для конфигураций d^0 , d^{10} и, в случае слабого поля, d^5 энергия стабилизации полем лигандов в случае октаэдрических комплексов равна нулю, что, наряду с большим объемом лигандов, способствует образованию тетраэдрических комплексов: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — d^0 ; FeCl_4^- , MnCl_4^{2-} — d^5 ; CuGal_4^{3-} (Гал = F, Cl, Br, I) — d^{10} .

В тех случаях, когда энергия стабилизации полем лигандов относительно невелика и роль поля лигандов отступает на второй план, пространственное строение комплексов определяется соотношением размеров центрального иона и лигандов, а иногда (для многоатомных лигандов) и пространственным строением последних. Например, бледно-розовая соль CoCl_2 при

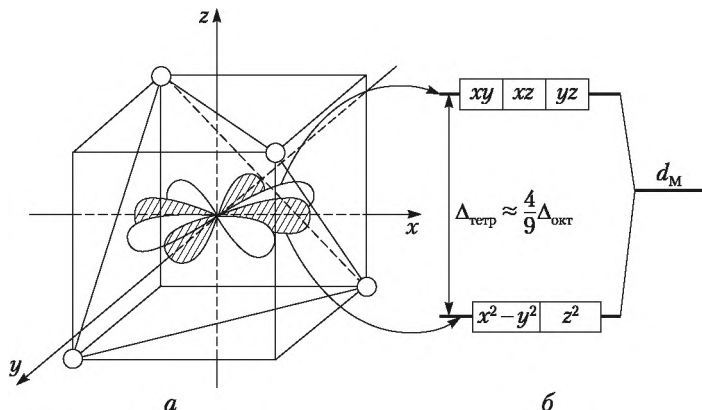
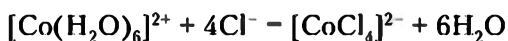


Рис. 27.4. Расщепление уровней энергии d -электронов иона металла:

а — тетраэдрический комплекс; б — в тетраэдрическом поле лигандов

растворении в воде образует розовый раствор, содержащий октаэдрические катионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При добавлении к раствору хлоридов он приобретает синий цвет за счет образования тетраэдрических анионов $[\text{CoCl}_4]^{2-}$:



Обратите внимание на то, что комплекс с большими хлоридными ионами не только отличается пониженным координационным числом по сравнению с исходным аквакомплексом, но при этом образует не квадрат, а тетраэдр, в котором при одинаковых с квадратом длинах связей металл — лиганд расстояния между одноименно заряженными лигандами больше и они слабее отталкиваются друг от друга.

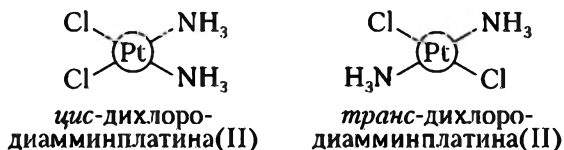
Если комплекс с координационным числом, равным шести, включает разные лиганды, например имеет состав MX_4Y_2 , то возникает искажение правильной октаэдрической структуры. Такой комплекс будет иметь форму квадратной бипирамиды (см. рис. 27.3, в), которую можно представить себе как октаэдр, растянутый по оси z . Крайний случай подобного искажения — это полное удаление лигандов по оси z , т.е. квадратный комплекс (см. рис. 27.3, г). Искажение приводит к дополнительному расщеплению как t_{2g} -, так и e_g -подуровней октаэдра, причем ослабление отталкивания по оси z стабилизирует те электроны, плотность которых в той или иной мере направлена по этой оси (d_{z^2} и d_{xz} и d_{yz}) и дестабилизирует остальные.

Из рис. 27.3, г очевидно, что образованию плоских квадратных комплексов в наибольшей степени благоприятствуют конфигурация d^8 и сильное поле лигандов. Действительно, центральные ионы $\text{Rh}(\text{I})$, $\text{Ir}(\text{I})$, $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$, как правило, образуют квадратные комплексы, а $\text{Ni}(\text{II})$ предпочитает квадратное окружение в случае лигандов сильного поля.

27.5. Изомерия комплексных соединений

Разнообразие пространственных структур комплексов не исчерпывается возможностью реализации различных полиэдров: комплексные соединения подобно органическим способны к проявлению нескольких видов изомерии.

Пространственные, или геометрические, изомеры отличаются различным расположением лигандов по отношению друг к другу. В простейшем случае два определенных лиганда могут занимать соседние, смежные положения, например два иона хлора или две молекулы аммиака в плоском квадратном комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Этот изомер носит название *цис*-дихлордиамминплатина(II) и обладает противоопухолевой активностью. В другом изомере этого соединения одинаковые лиганды занимают противоположные позиции. Этот изомер — *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — противоопухолевой активности не проявляет.



цис-транс-Изомерия возможна и в октаэдрических комплексах. Например, при выпаривании нейтрального раствора *транс*- $[\text{CoCl}_2\text{En}_2]\text{Cl}$, окра-

шенного в зеленый цвет, образуются фиолетовые кристаллы более устойчивого в этих условиях *цис*-[CoCl₂En₂]Cl.

В тетраэдрических комплексах пространственная *цис*-*транс*-изомерия невозможна, так как все четыре координационные позиции являются смежными по отношению друг к другу. Также невозможна пространственная изомерия для комплексов с координационными числами, равными двум и трем.

Еще один важный вид изомерии, при котором изомеры различаются расположением лигандов, — *оптическая изомерия*. Оптические изомеры отличаются друг от друга, как правая и левая перчатки, которые совершенно одинаковы, но никакими перемещениями в пространстве не могут быть совмещены друг с другом.

Именно таким свойством, называемым энантиоморфизмом, обладают, в частности, октаэдрические комплексы с тремя одинаковыми бидентатными лигандами [M(AA)₃], например [CoEn₃]³⁺ или [Co(C₂O₄)₃]³⁻ (рис. 27.5), использованные Вернером для доказательства октаэдрического строения комплексов с координационным числом, равным шести.

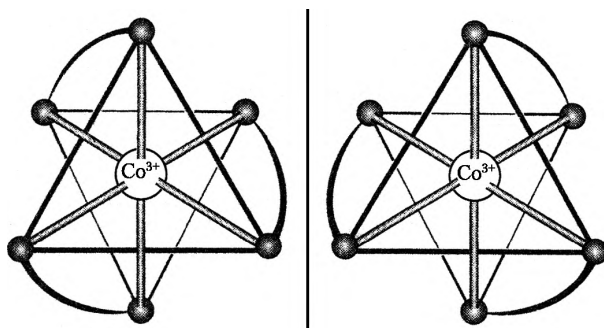


Рис. 27.5. Оптические изомеры [CoEn₃]³⁺

Лиганд этилендиамин H₂N—CH₂—CH₂—NH₂ (En) условно изображен в виде скобки, замыкающей хелатные циклы Co(En)

Растворы разделенных оптических изомеров проявляют так называемую оптическую активность: при пропускании через них плоскополяризованного света они вращают плоскость его поляризации в противоположных направлениях — либо вправо, либо влево по отношению к ходу луча на определенный угол. Явление оптической активности, открытое еще в середине XIX в. Л. Пастером при исследовании винной кислоты HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH и изученное сначала на органических соединениях, до настоящего времени широко применяется для идентификации и исследования оптических изомеров, как органических соединений, так и комплексов переходных металлов.

Особое значение оптическая изомерия имеет для биохимии, поскольку все аминокислоты, кроме простейшей — глицина, могут существовать в виде двух оптически изомерных форм — правовращающей, или *d*-формы, и левовращающей, или *l*-формы. Интересно, что все природные белки, в том числе и входящие в состав организмов уважаемых читателей этой книги и ее авторов, построены исключительно из *l*-аминокислот.

Помимо пространственной и оптической изомерии комплексным соединениям свойственны и другие виды изомерии, которые вместе с конкретными примерами представлены в табл. 27.2.



Виды изомерии

Изомерия	Формулы изомеров	Примеры
Координационная	$[MA_n][M'X_m] - [MX_n][M'A_m]$	$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] - [Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$
Ионизационная	$[...MX]Y - [...MY]X$	$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 - [Co(NH_3)_5SO_4]Br$
Связевая	$[...M - XY] - [...M - YX]$	$[(NH_3)_5Co - NO_2]Cl_2 - [(NH_3)_5Co - ONO]Cl_2$
Гидратная	$[M(H_2O)_n]X_m - [M(H_2O)_{n-a}X_a]X_{m-a} \cdot aH_2O$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 - [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O - [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

Отметим в заключение, что, в принципе, чем сложнее комплексное соединение, тем сложнее и богаче возможности образования его изомеров различного типа, поэтому наш обзор изомерии комплексных соединений не исчерпывает всех ее вариантов, но показывает принципиальную сторону этого явления.

Резюме

В химии переходных металлов (*d*-элементов) координационные соединения играют основную роль, и надо владеть инструментами, позволяющими рассматривать, объяснять, прогнозировать их свойства. Одним из таких инструментов является теория поля лигандов. Теория эта проста, но для того, чтобы активно ею пользоваться, необходимо, во-первых, понять смысл четырех ее приближений и, во-вторых, понять, почему и как происходит расщепление *d*-АО (изменение их энергии) в поле отрицательных зарядов лигандов. Постарайтесь разобраться в этих вопросах, а иначе следующие три главы будут вам совершенно непонятны.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Дополните рис. 27.4 и нарисуйте аналогичным образом расположение остальных *d*-орбиталей: d_{x^2} , d_{xz} и d_{yz} .
2. Какие *3d*-элементы и в каких степенях окисления могут образовывать ионы с конфигурацией: d^3 , d^5 , d^8 ?
3. С бесцветными лигандами ион Cr^{3+} образует многочисленные комплексные соединения зеленого или фиолетового цвета. Как вы считаете, во всех этих случаях параметры расщепления *d*-АО одинаковые или разные?

Аналитические задания

1. Определите число *3d*-, *4s*- и *4p*-электронов в следующих частицах: Ca, Ti, Cr^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , As^{3+} , Br^- . Запишите электронные конфигурации этих частиц.
5. Изобразите все изомерные структуры октаэдрического комплексного иона $[CoEn_2Br_2]^+$, где En — бидентатный лиганд этилендиамин.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите значения координационных чисел центральных атомов в комплексных частицах с монодентатными лигандами: CoCl_4^- , $\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)^{4+}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, CuBr_2^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{FeNO}(\text{CN})_5^{2-}$, $\text{FeCl}_2(\text{OH})_2$, $\text{CrBr}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^+$.

2. Определите значения ЭСПЛ в единицах $\Delta_{\text{окт}}$ для высокоспиновых комплексов ионов Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях, считая $\Delta_{\text{тетр}} = 4/9\Delta_{\text{окт}}$.

3. Используя спектрохимический ряд, докажите, что ионы гексацианокобальтата(III) и гексафторокобальтата(III) должны иметь разное число неспаренных электронов.



Глава 28

ХИМИЯ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив материал, изложенный в главе 28, обучающийся должен:

знать

- положение 3d-элементов в периодической системе;
- строение электронной оболочки и координационные возможности их атомов;
- основы металлургии 3d-элементов;

уметь

- дать характеристику элементов первого переходного ряда: изменение состояний окисления элементов вдоль ряда;
- общую характеристику элементов первого переходного ряда;
- объяснить изменение количества оксидов, галогенидов и других соединений элементов ряда;

владеть

- представлениями о координационных возможностях элементов первого переходного ряда;
 - об их координационных числах в наиболее характерных комплексных соединениях;
 - о химических свойствах характерных представителей ряда 3d-элементов: титана, хрома, марганца, железа, меди.
-

В этой главе мы рассмотрим химию наиболее важных представителей первого переходного ряда (3d-элементов) и проследим основные тенденции в изменении свойств простых веществ и важнейших соединений элементов первого переходного ряда.

28.1. Титан

Электронная конфигурация атома титана $[\text{Ar}]3d^24s^2$. Титан имеет четыре валентных электрона и способен давать многочисленные соединения, в которых он может находиться во всех степенях окисления от +4, равной номеру группы, до -1, за исключением степени окисления +1. Самые низкие степени окисления (0 и -1) титан проявляет только в титан-органических соединениях, например в $\text{Li}[\text{Ti}(\text{Dipy})_3]$. В этих случаях электронная плотность переходит с титана на вакантные π^* -орбитали органических лигандов.

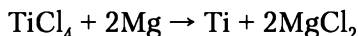
Поскольку титан находится в начале переходного ряда, его валентные электроны испытывают действие относительно невысокого эффективного заряда, поэтому для титана наиболее характерны высокие степени окисления +4 (электронная конфигурация d^0) и +3 (электронная конфигурация d^1).

Природные соединения. По содержанию в земной коре титан занимает второе место среди переходных металлов после железа и общее 10-е место

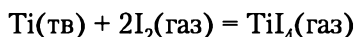


(0,57% по массе). Он относится к рассеянным элементам и не образует крупных залежей. Основное количество титана рассеяно в почвах, в небольших количествах он встречается в виде рутила TiO_2 , ильменита FeTiO_3 , перовскита CaTiO_3 и других кислородсодержащих минералов, в которых он имеет наиболее характерную степень окисления +4.

Металлургия. Металлический титан получают, как правило, хлорированием рудных концентратов, приводящим к образованию жидкого тетрахлорида, который очищают ректификацией и восстанавливают металлическим магнием:



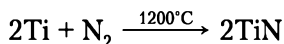
Особо чистый титан получают дополнительной электролитической очисткой или иодидным рафинированием — процессом, основанным на обратимости реакций металлов с иодом. Процесс проводят в специальных реакторах, состоящих из двух частей: в одной из них находится «сырой» металл, в другой (большого объема) натянута тонкая вольфрамовая нить. Из реактора откачивают воздух и вводят в него небольшое количество иода. Температуру реактора поддерживают такой (400—500°С), при которой идет реакция



Вольфрамовую нить нагревают электрическим током до 1500—2000°С, и на ней идет обратная реакция: иодид разлагается на иод и металл, который осаждается на нити, а иод диффундирует к «сырому» металлу и вновь образует иодид, при этом примеси концентрируются в «сыром» металле. Таким методом выращивают стержни титана, циркония, хрома и некоторых других металлов.

Простое вещество. Титан в виде простого вещества представляет собой легкий (плотность 4,51 г/см³ при 20°С) светло-серый металл, механические характеристики которого зависят от чистоты и способов предварительной обработки: чем чище титан, тем он более ковкий и гибкий. При комнатной температуре он весьма устойчив к действию кислорода и других окислителей, даже таких, как азотная кислота и царская водка, поэтому он незаменим как прочный коррозионно-стойкий конструкционный материал, в частности, в самолетостроении. Многочисленные сплавы титана также представляют собой очень ценные прочные и коррозионно-стойкие материалы, которые, в частности, применяются в хирургии для протезирования суставов. Сплавы на основе TiNi обладают эффектом памяти, изделия из них способны после деформации восстанавливать исходную форму при нагревании.

При высоких температурах титан непосредственно реагирует с большинством неметаллов, даже с азотом:

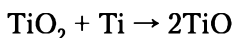


образуя нитрид TiN . Нитрид титана представляет собой химически очень инертный огнеупорный материал, который используется для изготовления тиглей, сопел для распыления металлов, коррозионно-стойких покрытий и т.п.

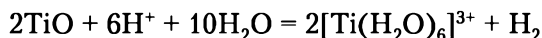
Оксиды. Титан образует три оксида: TiO , Ti_2O_3 и TiO_2 , которые представляют собой твердые фазы переменного состава (см. параграф 6.6). Мо-



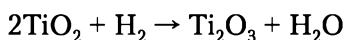
нооксид TiO — твердое вещество от золотисто-желтого до коричнево-фиолетового цвета, имеющее структуру NaCl и получаемое при прокаливании смеси TiO_2 с металлом по реакции



TiO — это основной оксид, он растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах с окислением до Ti(III) :

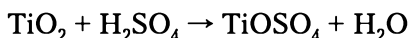


Темно-фиолетовый или черный Ti_2O_3 получают нагреванием TiO_2 с водородом:



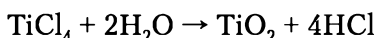
Он обладает высокой химической стойкостью, не реагирует с обычными кислотами и растворяется лишь в концентрированной серной кислоте с образованием фиолетового раствора $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$.

Оксид титана (IV) TiO_2 может существовать в виде бесцветных кристаллов трех модификаций — рутил, анатаз и брукит. Все его модификации образуют очень прочные кристаллические решетки ионного типа. Он медленно растворяется только в концентрированной серной кислоте, образуя оксосульфат (сульфат титанила):



Диоксид титана используется как пигмент (титановые белила) в лакокрасочной промышленности, при изготовлении бумаги, резины, пластмасс.

Галогениды. Титан образует полный набор галогенидов — от фторидов до иодидов, в которых он находится в степенях окисления +2, +3 и +4. Степень ионности связей $\text{Ti}-\text{X}$ уменьшается от фтора к йоду и от дигалогенидов к тетрагалогенидам. Соответственно, среди галогенидов титана TiF_3 , TiCl_2 и TiCl_3 — наиболее тугоплавкие кристаллические вещества. Например, TiCl_2 плавится при 1035°C , а TiCl_3 — при 730°C . Тетрагалогениды представляют собой молекулярные соединения: TiCl_4 является жидкостью при комнатной температуре. На воздухе он легко гидролизуется парами воды с образованием мельчайших частиц диоксида титана:



что позволяет использовать его для создания дымовых завес.

Различие в степени ионности связей $\text{Ti}-\text{X}$ в высших и низших галогенидах приводит к существенной разнице в их летучести. В результате при нагревании промежуточных галогенидов титана оказывается термодинамически выгодным их диспропорционирование, сопровождаемое увеличением энтропии:



Водные растворы. Титан, судя по отрицательным значениям его восстановительных потенциалов $E^0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63$ и $E^0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0,37$ В, должен легко растворяться в кислотах. Однако при обычных температурах металлический титан инертен, так как на воздухе он покрывается прочной



оксидной пленкой. Титан растворяется в горячей соляной кислоте, минуя состояние $Ti(II)$, так как сравнительно медленно образующийся Ti^{2+} (водн) быстро окисляется водородными ионами до характерного для титана состояния окисления $Ti(III)$. Солянокислая среда при этом создает условия для образования лабильных комплексов $[TiCl_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, состав которых зависит от концентрации хлоридных и водородных ионов.

$Ti(III)$ образует преимущественно октаэдрические комплексы с галогенидными анионами и с лигандами, координированными через кислород (например, квасцы $RbTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ красного цвета и $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ красно-фиолетового цвета). Они окрашены, так как энергия перехода $t_{2g}^1 \rightarrow e_g^1$ лежит в видимой области спектра. Фиолетовый аквакомплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, склонный к гидролизу, устойчив в кислых растворах в отсутствии растворенного кислорода, но медленно окисляется на воздухе, поэтому растворы солей $Ti(III)$ хранят в инертной атмосфере. При добавлении оснований к растворам солей $Ti(III)$ осаждается гидратированный оксид $Ti_2O_3 \cdot nH_2O$.

Ti^{4+} обладает настолько сильным электростатическим полем, что не способен существовать в виде негидролизованного аквакатиона. В разбавленных некомплексообразующих кислотах типа хлорной, анионы которых не проявляют электроно-донорных свойств, основные формы титана(IV) — это гидроксокомплексы $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Ti(OH)_3(H_2O)_3]^+$. При увеличении pH идет дальнейший гидролиз, сопровождаемый полимеризацией, в результате чего осаждается гидратированный оксид $TiO_2 \cdot nH_2O$.

28.2. Хром

Хром находится в 6-й группе, в его электронной оболочке на два электрона больше, чем у титана. В основном состоянии атом хрома содержит две полузаполненные оболочки: $[Ar]3d^5 4s^1$ с шестью неспаренными электронами. Благодаря наличию шести валентных электронов и не очень высокой электроотрицательности хрома (1,6) химия его очень богата и разнообразна: он проявляет все степени окисления от -2 до $+6$. Как и в случае титана, самые низкие степени окисления (-2 , -1 , 0 и $+1$) проявляются только в комплексных соединениях с π -акцепторами лигандами, например в карбониле $Cr(CO)_6$. Наиболее характерна для хрома степень окисления $+3$ и, соответственно, электронная конфигурация иона d^3 . В природе хром встречается в основном в виде соединений $Cr(III)$, например хромистого железняка $FeO \cdot Cr_2O_3$, правда, на Урале встречается красная свинцовая руда $PbCrO_4$, в которой хром находится в степени окисления $+6$, характеризующейся выраженными окислительными свойствами.

Простое вещество. Хром представляет собой голубовато-серебристый металл, который легко растворяется в обычных кислотах (разбавленных соляной, серной и др.), но пассивируется кислотами-окислителями типа азотной и царской водки. При растворении металлический хром обычно окисляется до характерного для него состояния $Cr(III)$.

Получают хром методами гидрометаллургии — электролизом концентрированных растворов CrO_3 или $Cr_2(SO_4)_3$ в серной кислоте либо методами пирометаллургии — восстановлением Cr_2O_3 алюминием в вакууме или в ат-

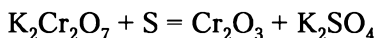


мосфере водорода. При необходимости хром рафинируют знакомым нам подвидным методом.

Хром широко используется как компонент специальных сталей и сплавов и применяется для хромирования металлических изделий — электролитического нанесения декоративных и коррозионностойких покрытий.

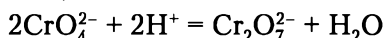
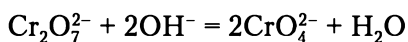
Оксиды. Хром образует несколько оксидов: CrO , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 и др. Монооксид хрома получают прямым синтезом из простых веществ. Реакция $\text{Cr(тв)} + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CrO(тв)}$ приводит к образованию прочных полярных связей хром — кислород и сопровождаются выделением тепла, но идет с существенным понижением энтропии ($\Delta S_{298}^0 \approx -100$ Дж/моль · К), поэтому с точки зрения термодинамики протеканию этой реакции (и аналогичных реакций с участием других металлов) с большим выходом благоприятствует низкая температура. Однако для преодоления кинетических трудностей требуется высокая температура. Выход из этой противоречивой ситуации находят на пути снижения энергии активации с учетом индивидуальных особенностей каждой реагирующей системы. Для получения CrO хром применяют не в чистом виде, а в виде амальгамы — раствора (жидкого сплава) в ртути, и окисление проводят на воздухе без нагревания.

Зеленый оксид хрома(III) получается при горении металла в кислороде. Практически его удобно получать восстановлением соединений хрома(VI) — хроматов типа K_2CrO_4 или бихроматов типа $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ углем или серой, например:



Оксид хрома(III) проявляет амфотерные свойства: он ограниченно растворяется в кислотах и щелочах. При растворении в кислотах образуются ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, которые легко гидролизуются (радиус свободного иона Cr^{3+} равен радиусу Ti^{4+}) с образованием ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. При дальнейшем увеличении pH идут глубокий гидролиз и полимеризация, и в итоге образуется гидратированный оксид $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который легко растворяется в минеральных кислотах и растворах щелочей. В последнем случае образуются хромиты, в которых хром(III) входит в состав анионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$ и $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Кристаллические хромиты имеют состав $\text{MCr}(\text{OH})_4$ и $\text{M}_2\text{Cr}(\text{OH})_5$, $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$. Зеленый оксид хрома(III) под названием «хромовая зеленая» применяется в качестве красителя. Сильнопрокаленный Cr_2O_3 инертен по отношению к кислотам и щелочам.

Высший оксид хрома CrO_3 обладает ярко выраженными окислительными свойствами. Он реагирует со взрывом со многими органическими веществами. Триоксид хрома — это типичный кислотный оксид. Ему соответствуют сильные хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты, известные только в растворе. В зависимости от кислотности среды анионы дихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и хромата CrO_4^{2-} могут переходить друг в друга. Первый из них устойчив в кислой среде, а второй — в щелочной:



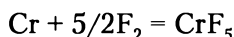
В обоих этих анионах атом хрома находится в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода, один из которых в случае димерного иона выступает в роли мостика.

Галогениды. Хром образует многочисленные достаточно устойчивые галогениды, в которых он может находиться в степенях окисления от +5 до +2:

Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
CrF_5	—	—	—
CrF_4	CrCl_4	CrBr_4	—
CrF_3	CrCl_3	CrBr_3	CrI_3
CrF_2	CrCl_2	CrBr_2	CrI_2

Тот факт, что ряд фторидов — самый представительный, а ряд иодидов — самый бедный, связан, в первую очередь, с относительными размерами: вокруг маленького иона хрома может быть координировано не более трех больших ионов иода.

Кроме этих галогенидов исключительно неустойчивый гексафторид хрома CrF_6 получается в виде примеси при действии фтора под высоким давлением (350 ат, 400°C) на металл. Основная реакция

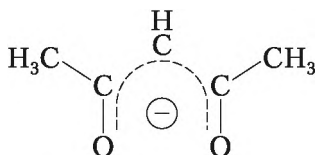


идет с понижением энтропии, поэтому и требуется такое высокое давление. Отметим, что оксофторид хрома(VI) CrOF_4 значительно устойчивее гексафторида. Гексафторид CrF_6 представляет собой единственный гексагалогенид элемента первого переходного ряда.

Комплексные соединения. Традиционное понятие степени окисления металла сложилось применительно к координационным соединениям с донорными лигандами наиболее распространенного типа, прежде всего — молекулами воды. Ионы, отвечающие характерным степеням окисления, образуют устойчивые по отношению к окислению и восстановлению комплексы с большинством донорных лигандов, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и многие другие.

Ионы Cr^{3+} не только отвечают характерной степени окисления хрома, но и имеют очень выгодную с точки зрения стабилизации полем лигандов и с точки зрения образования инертных комплексов электронную конфигурацию d^3 . Все это делает ион Cr^{3+} универсальным комплексообразователем. Хорошо изучены многочисленные октаэдрические комплексы $\text{Cr}(\text{III})$ с нейтральными (H_2O , NH_3 , NR_3 и др.) и ацидолигандами (F^- , Cl^- , NCS^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и многими другими). Сами комплексы могут быть нейтральными, катионными или анионными.

Примером интересного нейтрального комплекса может служить ацетилацетонат хрома(III), который можно рассматривать как производное ацетилацетона $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; ацетилацетонатный анион (Acac^-) представляет собой бидентатный лиганд, координирующиеся к центральному иону через два атома кислорода:

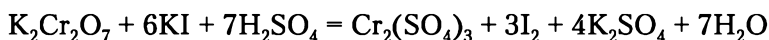


Нейтральный комплекс $\text{Cr}(\text{Асас})_3$ принадлежит к так называемым внутри-комплексным соединениям, в которых полиидентатные хелатообразующие лиганды насыщают внутреннюю координационную сферу и нейтрализуют заряд центрального иона. Термодинамически устойчивый и кинетически инертный красно-фиолетовый комплекс $\text{Cr}(\text{Асас})_3$ представляет собой довольно летучее твердое вещество с молекулярной кристаллической решеткой. Подобные летучие комплексы могут быть использованы для разделения и очистки переходных металлов.

Многие соединения $\text{Cr}(\text{III})$ находят практическое применение. Хорошо растворимые в воде хромокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ применяют при крашении тканей и дублении кож. В этих процессах роль $\text{Cr}(\text{III})$ связана с его способностью образовывать комплексы с молекулами белка.

Соединения $\text{Cr}(\text{IV})$ и $\text{Cr}(\text{V})$ в водных растворах неустойчивы.

Соединения $\text{Cr}(\text{VI})$, так же как оксид хрома CrO_3 , проявляют сильные окислительные свойства, например:



В кислой среде они обычно восстанавливаются до ионов Cr^{3+} .

28.3. Марганец

Марганец находится в 7-й группе периодической системы, электронная конфигурация его атома $[\text{Ar}]3d^54s^2$ включает полузаполненную d -оболочку. Марганец имеет много общего с хромом: одинаковая электроотрицательность (1,6), простое вещество — это типичный металл, в соединениях проявляется большой набор степеней окисления вплоть до высшей, равной номеру группы (от -2 до $+7$). Наиболее характерны для марганца степени окисления $+4$ и $+2$. В природе марганец встречается в основном в виде соединений $\text{Mn}(\text{IV})$, например пиролюзита $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Простое вещество. Марганец представляет собой серебристо-белый металл, который на воздухе покрывается пятнами, но далее не окисляется. Он очень медленно реагирует с водой при нагревании, образуя малорастворимый гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Подобно хрому, марганец получают пирометаллургическим восстановлением рудных концентратов углеродом, кремнием или алюминием либо электролитическим восстановлением MnSO_4 , образующегося при обработке марганцевых руд серной кислотой.

Основная часть вырабатываемого марганца применяется в сталеварении для удаления из расплавленного металла кислорода и серы, а также для легирования сталей. В качестве компонента сплавов марганец придает стали, алюминию и магнию прочность, твердость и устойчивость к коррозии.

Металлический марганец легко растворяется в разбавленных кислотах:

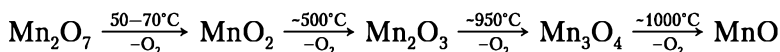


с переходом в характерную для кислой среды степень окисления $\text{Mn}(\text{II})$. Марганец достаточно активно взаимодействует с галогенами, образуя дигалогениды MnX_2 , а со фтором также MnF_3 и MnF_4 . При нагревании металл реагирует с большинством неметаллов — серой, фосфором, углеродом, кремнием и даже с азотом, образуя бинарные соединения, которые часто имеют переменный состав.

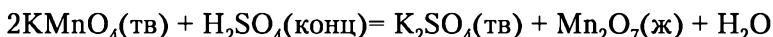
Оксиды. Марганец образует большой набор оксидов: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 . Все оксиды, кроме Mn_2O_7 , представляют собой кристаллические соединения, практически нерастворимые в воде. В целом оксиды марганца похожи на оксиды хрома, и мы не будем останавливаться на них подробно, но отметим некоторые свойства высших оксидов. Два высших оксида MnO_2 и Mn_2O_7 обладают сильными окислительными свойствами. Диоксид марганца — устойчивое малорастворимое вещество темно-бурого цвета — часто используется в лабораторной практике как сильный окислитель, например для получения хлора при взаимодействии с соляной кислотой:



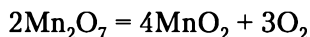
Высший оксид Mn_2O_7 — это маслянистая темно-зеленая жидкость, которая легко разлагается со взрывом с выделением кислорода и образованием низших оксидов. Последовательное получение оксидов марганца при контролируемом термическом разложении высшего оксида Mn_2O_7 представляет собой интересный пример управляемой эндотермической реакции, идущей с повышением энтропии:



Оксид марганца(VII) получают по реакции



Он является сильнейшим окислителем: многие горючие вещества, например глицерин, при контакте с ним воспламеняются. Он заметно растворим в холодной воде с образованием очень сильной марганцевой кислоты HMnO_4 . В горячей воде Mn_2O_7 разлагается с выделением кислорода:



Вся совокупность свойств Mn_2O_7 свидетельствует о том, что это — молекулярное соединение с ковалентными связями марганец — кислород. Отметим, что по строению, физическим и химическим свойствам Mn_2O_7 очень близок к Cl_2O_7 — высшему оксиду предшествующего элемента 17-й группы, хотя соединения марганца в низших степенях окисления имеют очень мало общего с соответствующими соединениями хлора. Здесь мы видим яркое проявление следующего общего правила.

d-Элементы дополнительных подгрупп в высших степенях окисления, равных номеру группы, проявляют заметное сходство с *p*-элементами главных подгрупп, но сильно отличаются от них в случае низших степеней окисления.

Попробуйте сами проверить это правило на таких парах, как хром и сера, титан и кремний.

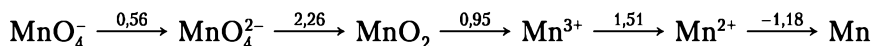
Галогениды. Устойчивые галогениды марганца перечислены ниже:

Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
MnF_4	—	—	—
MnF_3	—	—	—
MnF_2	MnCl_2	MnBr_2	MnI_2



Высшая степень окисления марганца в галогенидах составляет лишь +4, т.е. гораздо меньше, чем в оксидах. Однако при этом координационное число марганца в высшем исключительно реакционноспособном тетрафториде MnF_4 и высшем оксиде Mn_2O_7 одинаково и равно четырем, следовательно, устойчивость высших галогенидов связана с пространственными ограничениями и растущим по мере перехода к более тяжелым галогенам отталкиванием между ионами галогенов, координированных вокруг марганца.

Водные растворы. Химия водных растворов марганца представляет особый интерес в связи с многообразием его степеней окисления. Полезным ориентиром в таком случае может служить диаграмма Латимера (мы познакомились с такими диаграммами в параграфе 16.5). Диаграмма для кислой среды ($\text{pH} = 0$) выглядит следующим образом:



Из нее очевидно, что марганец в высоких степенях окисления (+7 и +6) образует тетраэдрические анионы, обладающие окислительными свойствами, а с понижением степени окисления наблюдается переход к октаэдрическим катионным аквакомплексам $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, для краткости обозначенными на схеме без лигандного окружения.

Как мы уже отмечали, металлический марганец растворяется в разбавленных кислотах с образованием гидратированных ионов Mn^{2+} ($E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) < 0$). При подщелачивании таких растворов из них выпадает осадок гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$, который переходит в сильнощелочной среде в гидроксокомплекс $[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

Большинство комплексов $\text{Mn}(\text{II})$ — лабильные, высокоспиновые, имеющие электронную конфигурацию t_{2g}^5 , суммарный спин 5/2 и нулевую энергию стабилизации полем лигандов. Константы их устойчивости малы, поэтому из растворов выделяются кристаллогидраты, например $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащие акваион $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Розовый сульфат марганца(II) служит удобным исходным препаратом для получения других его соединений, сам он применяется при окраске тканей.

Марганец(III) термодинамически неустойчив в водных растворах; он диспропорционирует в кислой и в щелочной средах:



Марганец(IV) характеризуется очень сильными окислительными свойствами и практически не образует соединений, устойчивых в водных растворах.

Состояние $\text{Mn}(\text{VI})$ в химии марганца представлено тетраэдрическим ионом манганата(VI) MnO_4^{2-} зеленого цвета. В водных растворах при $\text{pH} < 14$ он неустойчив из-за диспропорционирования:

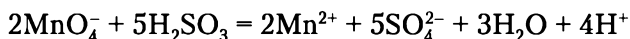


И наконец, перманганат-ион MnO_4^- , или манганат(VII), известный как сильный и удобный для лабораторных целей окислитель, представляет форму существования в растворах марганца в высшей степени окисления — $\text{Mn}(\text{VII})$. Ему соответствует очень сильная марганцевая кислота, а ее кали-

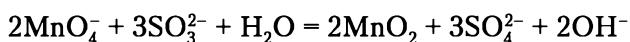
евая соль KMnO_4 широко используется как отбеливатель тканей и антисептик. Водные растворы перманганата калия термодинамически неустойчивы, так как MnO_4^- окисляет воду:



Реакция ускоряется на свету, поэтому растворы перманганата калия хранят в темной посуде и лишь в течение ограниченного времени. В кислой среде перманганат-ион обычно восстанавливается до Mn^{2+} , например:



В нейтральной и слабощелочной средах даже при избытке восстановителя реакция идет только до MnO_2 :



Все соединения марганца(VII) являются очень сильными окислителями. Они представляют особый интерес, так как +7 — это максимальная степень окисления, достигаемая в первом переходном ряду. Переход вправо по первому переходному ряду от марганца к железу, несмотря на увеличение числа валентных электронов, сопряжен с заметным сужением диапазона возможных степеней окисления: высшая степень окисления железа ниже, чем у марганца, и составляет +6. Эта тенденция продолжается далее вправо по ряду: по мере увеличения числа d -электронов растет эффективный заряд, действующий на них, и уменьшается размер d -орбиталей, в результате чего высшие степени окисления от кобальта к цинку снижаются от +4 до +2.

28.4. Железо

Согласно традиционным обозначениям железо вместе с кобальтом и никелем находится в дополнительной подгруппе 8-й группы периодической системы. В то же время в соответствии с рекомендациями Международного союза общей и прикладной химии, о которых мы говорили в гл. 17, каждый из этих элементов попадает в свою группу, обозначаемую арабскими цифрами, что явно удобнее. Таким образом, железо оказывается в 8-й группе и имеет восемь электронов на $3d$ - и $4s$ -орбиталях, электронная конфигурация его атома $[\text{Ar}]3d^64s^2$.

Железо играет огромную роль в истории человечества и в нашей современной жизни. По-видимому, человек столкнулся с метеоритным железом раньше, чем с другими металлами: первые его названия в Египте, Месопотамии и Армении означают «небесный металл». Русское же слово «железо» имеет общий корень со словом «лезвие». Последнее обстоятельство явно отражает тот факт, что развитие производства и цивилизации в целом всегда было неразрывно связано с производством оружия. Овладение выплавкой железа относится примерно к 1500 г. до н.э. Сейчас производство стали составляет 90—95% от мирового производства всех металлов — около 1,6 млрд т в год.

Природные соединения. Железо занимает второе место после алюминия среди металлических элементов по содержанию в земной коре — 4,65% масс.%. В многочисленных минералах, составляющих железные ру-



ды, оно находится в характерных степенях окисления +3 и +2. К основным железосодержащим минералам относятся магнетит (магнитный железняк) Fe_3O_4 , гематит (красный железняк) Fe_2O_3 , гетит $\text{FeO}(\text{OH})$, лимонит (бурый железняк) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Некоторое количество железа также содержится в животных и растениях, в частности оно входит в состав компонента крови человека — гемоглобина.

Металлургия. Выплавка железа из руд производится в доменных печах (рис. 28.1).

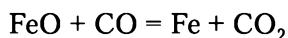
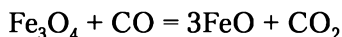
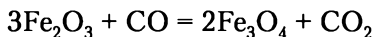
Высота некоторых печей превышает 30 м, а производительность — 2400 т в сутки. Введенная в эксплуатацию печь обычно функционирует безостановочно несколько лет. Печь загружается сверху смесью руды, например гематита Fe_2O_3 , кокса (96–98% углерода) и флюса (чаще всего CaCO_3), придающего образуемому шлаку легкоплавкость. Кокс является восстановителем и топливом, необходимым для поддержания процесса и для подогрева поступающего воздуха. Нагретый воздух подается в нижнюю часть домны, где он реагирует с углеродом



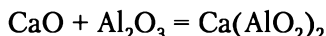
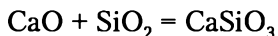
Выделяющееся при этом тепло обеспечивает в нижней части домны температуру около 1800°C . Горячие газы поднимаются вверх по домне, и CO_2 реагирует с углеродом, образуя монооксид углерода CO , который служит основным реагентом, восстанавливающим железо



Железная руда восстанавливается в несколько стадий, причем в домне реализуется принцип противотока: восстановитель поступает снизу вверх, а руда — сверху вниз, восстанавливаясь последовательно:



Примеси, находящиеся в руде (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), взаимодействуют с CaO , образуя при термическом разложении флюса:



и оседают в нижней части печи — горне в виде шлака. Расплавленный шлак и находящее под ним более тяжелое расплавленное железо периодически выпускаются из печи.

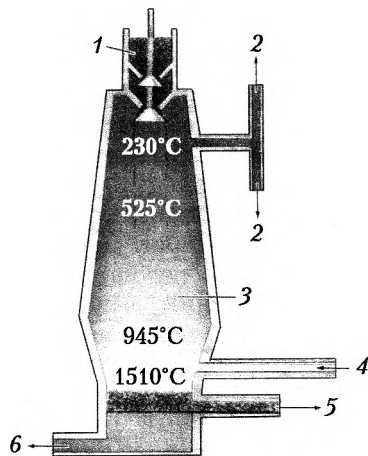


Рис. 28.1. Схема доменной печи: 1 — загрузка смеси руды, кокса и флюса; 2 — горячие газы, используемые для подогрева подаваемого воздуха; 3 — зона восстановления; 4 — подача подогретого воздуха; 5 — удаление шлака; 6 — расплавленное железо

Выплавленный в доменной печи *чугун* содержит 2–5% углерода, небольшие количества кремния, серы, фосфора, марганца и иногда, в качестве легирующих добавок, другие металлы. Это самый дешевый металлический конструкционный материал. Его механические свойства сильно зависят от состояния содержащегося в нем углерода. Если жидкий металл охлаждают быстро, то углерод в основном находится в виде карбида железа Fe_3C (цементит), и чугун очень хрупок (белый чугун). Серый чугун, получаемый медленным охлаждением, содержит пластинчатый графит, который придает ему хорошие антифрикционные свойства, но при этом ослабляет кристаллическую решетку железа. Ковкий чугун, содержащий меньше 0,3% углерода, образуется в результате термической обработки серого чугуна, приводящей к тому, что пластины графита превращаются в более компактные шарики, которые уже меньше ослабляют решетку железа.

Сталь содержит 0,3–1,9% углерода, она поддается ковке и закалке. Повышение содержания кремния в стали (до 2,5%) приводит к повышению ее твердости и упругости. Легированные стали содержат добавки различных металлов. Добавляя в сплав хром вместе с вольфрамом и ванадием, получают инструментальную сталь, сохраняющую твердость при температуре красного каления, хром вместе с никелем позволяют получать коррозионно-стойкие нержавеющие стали. Основная часть производства стали связана с переработкой чугуна, из которого при этом удаляют такие примеси, как кремний, серу и фосфор, а также существенно понижают содержание в нем углерода. Для этой цели применяются несколько процессов.

Конверторный процесс Бессемера (рис. 28.2) начинается с того, что специальный металлический сосуд, выложенный изнутри огнеупорной обкладкой (конвертор), заполняется расплавленным металлом прямо из домны.

Материал огнеупорной обкладки (MgSO_4 , CaCO_3) в присутствии продуваемого через конвертор воздуха (кислорода) реагирует с примесями, образуя шлак, а избыток углерода окисляется до CO. По окончании весьма быстрого процесса (около 15 мин) конвертор наклоняют и полученный металл выливают в изложницы. Содержание углерода в получаемой стали может быть специально повышено добавкой чугуна, свободного от примесей. Состав металла, получаемого таким образом, трудно контролируется.

Данного недостатка удается избежать в более медленном, но легче управляемом мартеновском процессе (рис. 28.3), при котором примеси окисляются кислородом, пропускаемым над расплавленным чугуном, и дополнительно добавляемыми оксидами железа (руда или ржавый железный лом).

Металл поддерживается в жидком состоянии за счет сгорания подаваемого газа. Наиболее современные методы сталеварения основаны на модифицированном конверторном процессе, при котором в расплавленный металл добавляется порошок CaCO_3 и подается газообразный кислород,

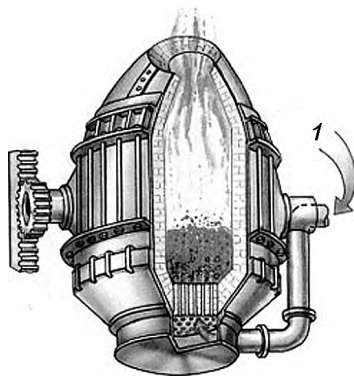


Рис. 28.2. Схема конвертора Бессемера:

1 — подача воздуха или кислорода

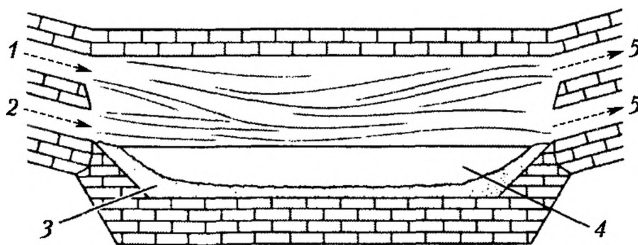


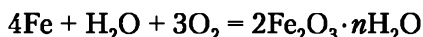
Рис. 28.3. Схема мартеновской печи:

1 — подача подогретого воздуха или кислорода; 2 — горючий газ; 3 — футеровка печи, которая может быть «кислой» (SiO_2) или «основной» (CaO или MgO); 4 — расплавленный металл; 5 — горячие газы, используемые для подогрева подаваемого воздуха

причем состав расплавленной стали контролируется по ее спектру излучения и процесс в целом управляется высокоскоростным компьютером.

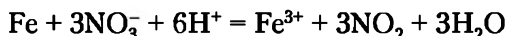
Простое вещество. Железо — серебристо-белый пластичный металл, обладающий прекрасными механическими свойствами — высокой прочностью, способностью к ковке, прокатыванию, протягиванию и штамповке.

В сухом воздухе на поверхности железа образуется тончайшая оксидная пленка, которая защищает компактный металл от дальнейшего окисления при невысоких температурах, однако железо легко окисляется во влажном воздухе. С водой, не содержащей растворенного кислорода, железо при комнатной температуре не реагирует, так как на его поверхности образуется компактный защитный слой гидроксида железа(II), однако в обычных условиях — в присутствии воздуха — образуется пористый гидратированный оксид железа(III)



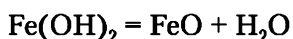
и коррозия прогрессирует.

Железо легко растворяется в разбавленных кислотах. В отсутствие воздуха и других окислителей из таких растворов могут быть выделены соли Fe(II) , которые легко окисляются до соединений Fe(III) . Под действием окислителей средней силы металлическое железо окисляется в кислой среде до ионов Fe^{3+} (водн). Например, при действии на железо разбавленной азотной кислоты (в концентрированной азотной кислоте и других сильных окислителях оно пассивируется) идет процесс:

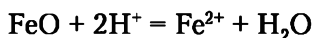


При нагревании железо реагирует с большинством неметаллов.

Оксиды. Известны три оксида железа: FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Низший оксид FeO может быть получен контролируемым окислением металла кислородом, восстановлением оксида Fe_2O_3 углеродом или водородом или нагреванием гидроксида Fe(OH)_2 без доступа воздуха:



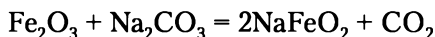
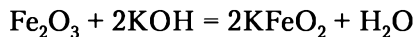
Оксид FeO хорошо растворяется в кислотах:



После прокаливания FeO теряет химическую активность.

Оксид железа(II, III) Fe_3O_4 , или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, получают действием водяного пара на железо при высокой температуре, восстановлением Fe_2O_3 или окислением FeO . При нагревании на воздухе он окисляется до Fe_2O_3 .

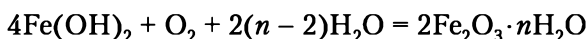
Оксид железа(III) Fe_2O_3 растворяется в кислотах, а при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов дает ферраты(III) (ферриты):



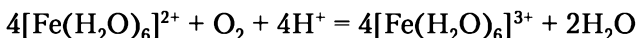
Прокаленный оксид Fe_2O_3 становится химически инертным.

Водные растворы. Высшая степень окисления железа, достижимая в кислой среде, — +3, в щелочной — +6.

При растворении в разбавленных кислотах без доступа воздуха металлическое железо окисляется до Fe(II) . Соли Fe(II) имеют обычно бледно-зеленый цвет. При подщелачивании из раствора осаждается белый гидроксид Fe(OH)_2 , который темнеет на глазах из-за окисления кислородом воздуха:



Стандартный потенциал $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$, и в кислой среде аквакатионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ медленно окисляются кислородом воздуха:

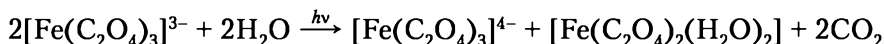


Радиус иона Fe^{3+} составляет 0,064 нм (как у Ti^{4+}), поэтому аквакатион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ легко гидролизуется с образованием смеси гидроксоаqua-комплексов, состав которой зависит от кислотности среды, концентрации железа и температуры.

Свежеобразованные гидраты $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяются не только в кислотах с образованием катионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, но и в концентрированных щелочах с образованием анионов $[\text{Fe(OH)}_6]^{3-}$. Из щелочных растворов можно получить твердые соли — ферраты(III) состава M^IFeO_2 и $\text{M}^{II}[\text{Fe(OH)}_6]_2$.

Железо образует многочисленные комплексные соединения. Среди комплексов железа(II) особо интересен гемоглобин — хелатный комплекс с белком крови, благодаря которому происходят усваивание и перенос молекулярного кислорода кровью животных и человека. Ключом сложного процесса обратимого взаимодействия гемоглобина с кислородом является присоединение молекулы кислорода к исходному высокоспиновому комплексу, в котором атом железа связан с пятью атомами азота, в результате чего железо оказывается в октаэдрическом окружении, а комплекс становится низкоспиновым.

Среди комплексов железа(III) наиболее устойчивы ацидокомплексы с лигандами, координированными через кислород, например $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Под действием света в растворе триоксалатоферрата(III) идет окислительно-восстановительный процесс:

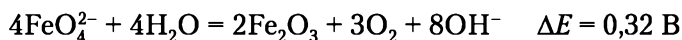


Эта реакция используется в фотохимии для измерения количества квантов света с помощью приборов, называемых ферриоксалатными актинометрами.

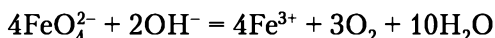
В щелочной среде под действием таких окислителей, как Cl_2 (напомним, что потенциал $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ не зависит от pH), или электролитичес-



ки железо может быть окислено до ферратов(VI) — тетраэдрических ионов FeO_4^{2-} . Ионы FeO_4^{2-} довольно устойчивы в щелочных растворах, так как благодаря перенапряжению выделения кислорода термодинамически выгодная реакция



практически не идет. Из сильнощелочных растворов могут быть выделены твердые ферраты(VI). В нейтральной и кислой средах феррат(VI) быстро окисляет воду с выделением кислорода:



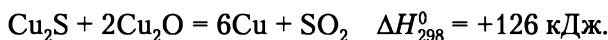
Будучи хорошими окислителями, ферраты(VI) могут быть использованы в водоочистке (см. параграф 39.2).

28.5. Медь

Медь — это предпоследний элемент первого переходного ряда, находящийся в 11-й группе периодической системы. Его атом имеет в основном состоянии замкнутую d -оболочку и один неспаренный s -электрон: $3d^{10}4s^1$. При переходе вправо по ряду от железа к меди сужается диапазон доступных степеней окисления и ослабевают восстановительные свойства простых веществ. Для меди в соединениях наиболее характерна степень окисления +2, существует также довольно много соединений меди(I), а соединения меди(III), обладающие сильными окислительными свойствами, крайне немногочисленны.

Металлическая медь практически не окисляется в сухом воздухе, в небольших количествах она даже встречается в природе в самородном состоянии. Возможно, что именно поэтому медь стала использоваться человеком раньше других металлов, хотя ее содержание в земной коре не очень велико — около $5 \cdot 10^{-3}$ масс.%, т.е. в 1000 раз меньше, чем железа. Главные формы существования меди в земной коре — это сульфиды, полисульфиды и кислородсодержащие соединения меди(II), реже — меди(I): халькопирит CuFeS_2 , ковеллин CuS , куприт Cu_2O , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и др.

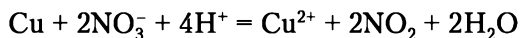
Медь легко восстанавливается до металла из подобных соединений, и получают ее из руд либо гидрометаллургическими (см. параграф 36.1), либо пирометаллургическими методами, причем тепло, выделяемое при окислении обогащенных сульфидных руд, используется в эндотермической конечной стадии:



Простое вещество. Медь в виде простого вещества — тяжелый (плотность $8,92 \text{ г/см}^3$) пластичный металл характерного красноватого цвета, обладающий высокой теплопроводностью и малым электрическим сопротивлением. Больше половины получаемой меди идет на производство проводов и других токопроводящих изделий. Из меди изготавливаются теплообменные детали, простейшим примером которых могут служить стержни электрических паяльников. В технике и быту часто применяются сплавы меди. Бронзы — сплавы меди и олова — используются для отливки прочных и коррозионно-устойчивых изделий с низким коэффициентом трения. Латунь — сплавы меди и цинка — легкообрабатываемые коррозионно-стойкие конструкционные материалы. И наконец, почти во всех стра-

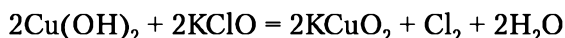
нах монеты делают из сплавов меди. «Медные» деньги действительно содержат в основном медь с добавкой олова и никеля, а «серебряные» — никель и медь.

Стандартный потенциал $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$, и, соответственно медь нерастворима в разбавленных кислотах, но растворяется в кислотах-окислителях азотной и серной, образуя катион Cu^{2+} , например:



Водные растворы. Растворы солей меди(II) окрашены в характерный голубой или зеленый цвет. Среди них, вероятно, наиболее известен сульфат, который обычно служит исходным препаратом для получения остальных соединений меди. Из водного раствора он кристаллизуется в виде голубого пентагидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, известного как *медный купорос*. Он применяется для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и для изготовления красок.

В щелочной среде из растворов солей меди(II) могут быть осаждены основные соли; голубой гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получают, добавляя небольшой избыток щелочи к раствору сульфата меди(II). Гидроксид меди нерастворим в воде и разбавленных щелочах и слегка растворяется в концентрированных щелочах. Он может быть окислен до растворимых соединений меди(III) (в основном купрат(III)-иона CuO_2^-) действием гипохлорита в сильнощелочном растворе:



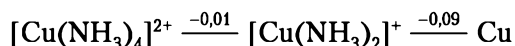
При подкислении растворы купратов(III) быстро разлагаются с выделением кислорода.

Медь заметно отличается от предшествующих переходных элементов склонностью к образованию соединений $\text{Cu}(\text{I})$ с замкнутой d^{10} -оболочкой. В кислых водных растворах ион $\text{Cu}^+(\text{водн})$ неустойчив по отношению к диспропорционированию:



Подробно этот процесс был рассмотрен в параграфе 16.5.

С донорными лигандами ион Cu^+ образует линейные комплексы с координационным числом, равным двум, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{CuCl}_2]^-$. Как показано в гл. 15, за счет образования комплексов медь(I) может быть стабилизирована в водном растворе. Например, для аммиачных комплексов меди схема стандартных восстановительных потенциалов имеет вид

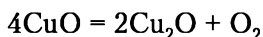


Поэтому диспропорционирование



сопровождается отрицательным изменением потенциала $\Delta E^0 = -0,08 \text{ В}$, становится термодинамически невыгодным.

Оксиды. Известны два оксида меди: CuO и Cu_2O . Красновато-коричневый Cu_2O , применяемый как пигмент для изготовления красок, может быть получен нагреванием оксида меди(II):



Эта эндотермическая реакция сопровождается выделением кислорода и, следовательно, повышением энтропии, поэтому она становится термодинамически возможной лишь при высокой температуре — не ниже 1100°C. При действии разбавленной серной кислоты оксид меди(I) диспропорционирует на CuSO_4 и Cu и растворяется в водных растворах аммиака и солей аммония с образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Монооксид CuO окрашен в черный цвет и также применяется при изготовлении красок и, кроме того, при получении катализаторов для реакций окисления. Его получают разложением $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании или контролируемым нагреванием меди в измельченном состоянии (стружка, проволока) на воздухе. Оба оксида меди ядовиты.

28.6. Общая характеристика элементов первого переходного ряда

Степени окисления $3d$ -элементов. В соединениях d -элементы проявляют следующие основные степени окисления (наиболее распространенные из них подчеркнуты):

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	0	0	0	0	0	0	0		
			+1	+1		+1		+1	
	+2	+2	+2	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>
<u>+3</u>	+3	+3	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3		
	<u>+4</u>	<u>+4</u>	+4	<u>+4</u>		+4	+4		
		<u>+5</u>	+5	+5					
			+6	+6	+6				
				<u>+7</u>					

При движении слева направо по ряду увеличиваются число валентных электронов и, соответственно, потенциальные возможности атомов к образованию все большего числа связей, к большему разнообразию состояний окисления и к более высоким степеням окисления. Эта тенденция, действительно, хорошо прослеживается в первой половине ряда от скандия (3-я группа) до марганца (7-я группа). У этих элементов высшая степень окисления равна номеру группы, и реализуется богатый набор промежуточных состояний окисления. Однако после марганца эта тенденция нарушается: высшая степень окисления железа в ферратах — солях с анионами FeO_4^{2-} равна шести, а кобальта — уже четырем. Как отмечено в гл. 27, при движении вправо по ряду кроме числа валентных электронов растет и эффективный заряд ядра, который не только «закрепляет» d -электроны, но и подтягивает их к ядру, заставляя постепенно «зарываться» в остов, т.е. фактически превращаться из валентных электронов в остовные. В результате этого способность d -орбиталей к участию в ковалентных связях падает и практически полностью исчезает к концу ряда. Соответственно снижаются и устойчивые степени окисления элементов. У последнего элемента ряда — цинка — d -электроны фактически уже не способны принимать участия в образовании связей, и у него реализуется только степень окисления +2 за счет $4s$ -электронов.



Наиболее «популярны» в первом переходном ряду степени +2 и +3. Относительно низкая энергия отрыва первых двух электронов способствует образованию ионов M^{2+} , радиусы которых, несмотря на присутствие незаполненной d -оболочки, значительно меньше, чем радиусы атомов, и близки к радиусам Mg^{2+} (0,086 нм) и Al^{3+} (0,068 нм).

Простые вещества. Ниже приведены важнейшие характеристики простых веществ, образуемых $3d$ -элементами (в случае элементов, образующих несколько модификаций, приведены данные для наиболее устойчивой из них).

Элемент	Плотность, г/см ³ (20°C)	Температура плавления, °C	Реагенты, переводящие металл в раствор	$E^0(M^{2+}/M)$, В
Sc	3,02	1541	Разб. HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	—
Ti	4,51	1668	HCl, HF, конц. HNO ₃ , H ₃ PO ₄	–1,63
V	6,11	1890	HF, HNO ₃ , конц. H ₂ SO ₄	–1,19
Cr	7,19	1890	Разб. HCl, H ₂ SO ₄	–0,91
Mn	7,44	1245	Разб. HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	–1,18
Fe	7,87	1539	То же	–0,44
Co	8,90	1494	—//—	–0,28
Ni	8,91	1455	—//—	–0,25
Cu	8,94	1084	HNO ₃ , конц. H ₂ SO ₄	0,34
Zn	7,13	420	Кислоты, щелочи	–0,76

Все они представляют собой типичные металлы, обладающие металлическим блеском, высокими теплопроводностью и электрической проводимостью (от $1 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^5$ Ом/см при 0°C).

Такие практически важные свойства металлов, как ковкость и пластичность, в значительной мере определяются типом их кристаллической решетки. В кубической гранецентрированной структуре (см. параграф 7.1) имеются четыре направления, перпендикулярные диагоналям куба, по которым могут скользить относительно друг друга плоскости, образованные атомами металла; при гексагональной упаковке такое направление только одно. Поэтому металлы с кубической гранецентрированной структурой — γ -железо, кобальт, никель, медь — более пластичны и ковкие, чем хрупкие металлы с кубической объемно-центрированной и гексагональной структурами — титан, ванадий, α -железо, цинк.

Металлы первого переходного ряда в целом значительно менее реакционноспособны, чем щелочные и щелочноземельные. При комнатной температуре они довольно устойчивы к действию кислорода и других окислителей. Наиболее инертны титан, ванадий, хром, кобальт и никель, а наиболее активны и легко корродируют скандий, марганец и железо. В мелкораздробленном состоянии эти металлы пирофорны. При нагревании реакционная способность всех металлов резко возрастает, все они реагируют с кислородом (в токе кислорода многие из них горят), галогенами, серой, фосфором, углеродом, кремнием, бором и другими неметаллами.

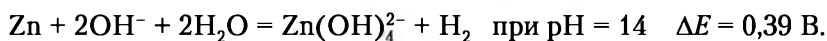
Титан, ванадий, хром и марганец при высоких температурах непосредственно реагируют с азотом, образуя нитриды, например TiN, VN, Mn₃N₂. Ос-



тальные металлы с молекулярным азотом не реагируют, но их нитриды могут быть получены косвенным путем.

Комплексы. Большинство металлов растворяется в разбавленной серной, соляной и других сильных кислотах, образуя аквакатионы с зарядом +3 (первая половина ряда до хрома) и +2 (вторая половина ряда, начиная с марганца). Некоторые металлы (титан, ванадий) пассивированы на воздухе, а в отдельных случаях металлы пассивируются под действием кислот-окислителей: хром, кобальт — концентрированной азотной, железо — концентрированной азотной и серной. Последнее обстоятельство позволяет даже перевозить концентрированную серную кислоту в железных сосудах.

С растворами сильных щелочей из металлов первого переходного ряда реагирует только цинк, образуя анионы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$:



В водных растворах для первых четырех элементов первого переходного ряда — от скандия до хрома — характерно состояние +3, но по мере роста эффективного заряда ядра характерная степень окисления снижается до +2. Ионы, отвечающие характерным степеням окисления, образуют устойчивые по отношению к окислению и восстановлению комплексы с большинством лигандов преимущественно σ -донорного типа, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и многие другие.

Более высокие степени окисления центральных атомов могут быть стабилизированы лигандами π -донорного типа, в первую очередь O^{2-} . Например, Cr(VI) с конфигурацией d^0 в CrO_4^{2-} акцептирует не только σ -, но и π -электронную плотность с ионов кислорода, правда, ему ее все-таки не хватает до оптимума, в результате чего CrO_4^{2-} проявляет заметные окислительные свойства.

Более низкие степени окисления центральных атомов могут быть стабилизированы лигандами π -акцепторного типа: CO , NO , PR_3 и др., например $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Co}(\text{H})(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$. Здесь стабилизация осуществляется за счет перемещения по π -связям на лиганды избыточной электронной плотности с металла, который получает некоторый положительный заряд, стремящийся к оптимальному.

Энергия стабилизации полем лигандов может дополнительно стабилизировать комплексы с определенными электронными конфигурациями. Например, особо многочисленны комплексы Cr(III) с конфигурацией d^3 , а также Fe(II) и Co(III) с конфигурацией d^6 .

Оксиды. Металлы первого переходного ряда образуют большой набор оксидов, отвечающих различным степеням окисления, а именно:

Степень окисления	Оксиды									
+1									Cu_2O	
+2		TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
+3	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3				
+4		TiO_2	VO_2	CrO_2	MnO_2					
+5			V_2O_5							
+6				CrO_3						
+7					Mn_2O_7					



Кислотно-основные свойства оксидов зависят от природы металла и, даже в большей степени, от его степени окисления. Приблизительная граница, разделяющая кислотные и основные оксиды, указана косой полосой. Следует отметить, что ярко выраженными амфотерными свойствами, т.е. способностью растворяться и в кислотах, и в щелочах, обладают лишь Cr_2O_3 и ZnO , остальные «пограничные» оксиды, затронутые косой полосой, способны лишь слабо взаимодействовать с концентрированными растворами щелочей либо образовывать соответствующие соли при сплавлении со щелочами. Все оксиды состава MO , за исключением амфотерного ZnO , обладают основными свойствами: они растворяются в кислотах, образуя аквакатионы. Оксиды состава M_2O_3 элементов начала ряда также относятся к основным, амфотерные свойства появляются по мере роста электроотрицательности элементов у Cr_2O_3 и очень слабо у Mn_2O_3 и Fe_2O_3 . Оксиды MO_2 носят уже преимущественно кислотный характер, очень слабые основные свойства проявляются лишь в виде амфотерности диоксидов начала ряда, сходящей на нет по мере роста электроотрицательности при переходе от ванадия к марганцу. Высшие оксиды ванадия, хрома и марганца V_2O_5 , CrO_3 и Mn_2O_7 — это типичные кислотные оксиды, в этом отношении элементы дополнительных подгрупп похожи на элементы главных подгрупп. Эти оксиды — единственные растворимые в воде соединения среди оксидов металлов первого переходного ряда. Оксид ванадия(V) растворяется плохо (0,07 г в 100 г воды при 20 °C), а CrO_3 и Mn_2O_7 — хорошо растворимы (с образованием соответствующих кислот).

Резюме

Элементы первого переходного ряда по-своему «типические» для последующих рядов. Постарайтесь понять те основания (а это не только максимальная валентность), которые позволили Д. И. Менделееву объединять в одной группе титан и углерод, хром и серу, марганец и хлор. Попробуйте объяснить с позиции теории поля лигандов, почему хром в природных соединениях находится исключительно в степени окисления +3, а марганец — +4. И, конечно, запомните наиболее характерные свойства (их не так много), рассмотренных элементов.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Для каждого из пяти рассмотренных элементов известен оксид MO . Напишите уравнения реакций растворения каждого из них в азотной кислоте. Будут ли одинаковы степени окисления элементов в продуктах реакций?
2. Приведите примеры соединений каждого из элементов: хрома, марганца, железа, отвечающие всем возможным степеням его окисления. Составьте уравнения реакций, характеризующих кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства выбранных вами соединений.
3. Можно легко растворить железо в серной кислоте и получить раствор сульфата железа(II). Его легко окислить, например, пероксидом водорода и получить раствор сульфата железа(III). Из этих растворов можно выкристаллизовать кристаллогидраты сульфатов. Но получить из растворов безводные сульфаты (нитраты, хлориды, бромиды и др.) невозможно. Объясните, почему.



Аналитические задания

1. Проанализируйте сходство и различие в свойствах (кисотно-основных, окислительно-восстановительных, устойчивости) оксидов МО элементов первого переходного ряда.
2. Проанализируйте, исходя из представлений теории поля лигандов, координационные возможности ионов M^{2+} всех элементов первого переходного ряда.

Задачи для самостоятельного решения

1. Все металлы первого переходного ряда реагируют с серной и азотной кислотами. Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Из оксидов пяти элементов, рассмотренных в этой главе, только два хорошо растворимы в воде. Напишите формулы этих оксидов. Напишите уравнения реакций, происходящих при их растворении, определите, в какой области значений может находиться рН полученных растворов.
3. Все металлы первого переходного ряда при нагревании реагируют с хлором. Напишите уравнения соответствующих реакций.



Глава 29

ХИМИЯ 4d- И 5d-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив материал, изложенный в главе 29, обучающийся должен:

знать

- положение 4d- и 5d-элементов в периодической системе;
- строение электронной оболочки и координационные возможности их атомов;
- характерные степени окисления тяжелых переходных металлов;
- образование металл-кластеров, полиядерных соединений, изо- и гетерополианионов;
- основы металлокомплексного катализа;

уметь

- объяснить устойчивость и распространенность кластерных и полиядерных структур в химии тяжелых переходных металлов;
- объяснить значение лантаноидного сжатия в повышенной устойчивости высших валентных состояний 5d-элементов;

владеть

- представлениями о металлокомплексном катализе с участием комплексных соединений тяжелых переходных металлов;
 - об общей характеристике химии 4d- и 5d-элементов.
-

В этой главе мы познакомимся с элементами второго и третьего переходных рядов (4d- и 5d-элементами), которые хотя и имеют много общего с 3d-элементами, существенно отличаются от них большей устойчивостью высоких степеней окисления и склонностью к образованию полиядерных соединений.

29.1. Общая характеристика элементов второго и третьего переходных рядов

У элементов данных рядов последовательно заполняются электронами 4d- и 5d-оболочки, причем 5s- и 6s-оболочки могут в отдельных случаях оставаться полузаполненными (рис. 29.1).

После первого 5d-элемента — лантана, находящегося в 3-й группе и открывающего третий переходный ряд, следуют 14 4f-элементов — лантаноидов, которые мы рассмотрим отдельно в гл. 30. Таким образом, следующий за лантаном элемент 4-й группы — гафний — отстоит от него на 15 атомных номеров. Это приводит к дополнительному стягиванию атомного остова у последующих элементов шестого периода. В результате радиусы атомов элементов третьего переходного ряда от гафния до ртути оказываются почти такими же, как у их аналогов по группам из второго переходного ряда (от



	4d	5s		5d	6s
Y	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	<div><div>↑↓</div></div>	La	<div><div>↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Zr	<div><div>↑</div><div>↑</div><div></div><div></div><div></div></div>	<div><div>↑↓</div></div>	Hf	<div><div>↑</div><div>↑</div><div></div><div></div><div></div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Nb	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div></div></div>	<div><div>↑</div></div>	Ta	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div></div><div></div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Mo	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑</div></div>	W	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div></div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Tc	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑</div></div>	Re	<div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Ru	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑</div></div>	Os	<div><div>↑↓</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Rh	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑</div></div>	Ir	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑↓</div></div>
Pd	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div></div>	<div><div></div></div>	Pt	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑</div></div>	<div><div>↑</div></div>
Ag	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div></div>	<div><div>↑</div></div>	Au	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div></div>	<div><div>↑</div></div>
Cd	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div></div>	<div><div>↑↓</div></div>	Hg	<div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div><div>↑↓</div></div>	<div><div>↑↓</div></div>

Рис. 29.1

циркония до кадмия) — происходит так называемое лантаноидное сжатие. В химическом плане все это приводит к тому, что элементы третьего переходного ряда (5d-элементы) по свойствам близки к своим аналогам по группам из второго ряда (4d-элементы).

Проследим это на примере элементов 6-й группы: хрома, молибдена и вольфрама. Ниже приведены некоторые их характеристики:

Элемент	Электро-отрицательность	Радиус атома, нм	Характерные степени окисления	Потенциалы ионизации, эВ	
				I_1	I_3
Cr	1,6	0,117	+3	6,76	31
Mo	1,3	0,129	+6	7,10	27
W	1,4	0,130	+6	7,98	24

Мы видим, что меньший по размеру атом хрома относительно легко теряет s-электроны, отрыв же d-электрона, судя по величине третьего потенциала ионизации, требует затраты энергии почти на 4 эВ больше, чем в случае молибдена, и на 7 эВ больше, чем в случае вольфрама. Соответственно, для хрома в твердых соединениях и в растворах наиболее характерна достаточно низкая степень окисления +3, а для молибдена и вольфрама — +6. Производные хрома(VI) — хроматы и дихроматы — сильные окислители, а молибдаты и вольфраматы совершенно не проявляют окислительных свойств и входят в состав руд этих металлов (например, повеллит CaMoO_4 и шеелит CaWO_4). В то же время низкие степени окисления мало характерны для молибдена и вольфрама, в отличие от хрома, они совсем не образуют аквакатионов в водных растворах. Под действием царской водки и азотной кислоты при нагревании металлический молибден медленно переходит в раствор в виде сложной смеси анионных форм Mo(VI), содержащих от одного до 24 атомов молибдена. Напомним, что полимеризация хрома(VI) ограничена образованием дихроматов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Вольфрам практически не



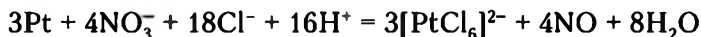
растворяется в кислотах, но косвенными методами могут быть получены многочисленные поливольфраматы (см. параграф 29.3).

Аналогично кислородным соединениям ведут себя и галогениды элементов 6-й группы: набор галогенидов хрома, приведенный в параграфе 28.2, значительно беднее высшими формами, чем семейства галогенидов молибдена и вольфрама, среди которых присутствуют гексагалогениды MoF_6 , WF_6 , WCl_6 и WBr_6 , не имеющие аналогов у хрома. В то же время среди галогенидов молибдена и вольфрама, так же как и у хрома, имеется много низших форм состава MX_2 и MX_3 , однако они резко различаются структурно: атомы молибдена и вольфрама в них имеют более высокие координационные числа, чем индекс при галогене, и образуют связи металл — металл. Такие соединения, называемые кластерами, более подробно рассматриваются в следующем параграфе.

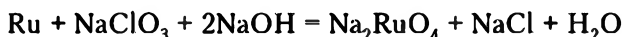
Тенденция к повышенной устойчивости высоких степеней окисления особенно резко проявляется в 8-й группе: рутений и осмий имеют высшую степень окисления +8, а железо — только +6. Рутений и осмий образуют тетраоксиды RuO_4 и OsO_4 , которые представляют собой типичные молекулярные соединения (температуры плавления — 25 и 40°C, соответственно) с заметными окислительными свойствами. В то же время оксиды MO , характерные почти для всех элементов первого переходного ряда, отсутствуют в третьем ряду.

Увеличенный размер 4*d*- и 5*d*-орбиталей приводит к тому, что *d*-электроны тяжелых переходных элементов в большей степени, чем 3*d*-электроны у элементов первого переходного ряда, способны принимать участие в образовании химических связей. Соответственно, элементы второго и третьего переходных рядов образуют более плотные и тугоплавкие простые вещества, среди которых — самые тяжелые металлы осмий и иридий (плотность — 22,5 и 22,4 г/см³) и самый тугоплавкий и высококипящий металл — вольфрам (температура плавления — 3420°C, кипения — приблизительно 5680°C).

С повышенной прочностью связей металл — металл в простых веществах связана и их повышенная химическая стойкость. К наиболее химически стойким и трудноокисляемым элементам принадлежат благородные металлы — серебро, золото и шесть платиновых металлов (легкие — рутений, родий, палладий и тяжелые — осмий, иридий, платина). Отсюда возникает проблема перевода в раствор благородных металлов: часть из них может быть растворена в царской водке. Снижение потенциала окисления при действии царской водки (смесь азотной и соляной кислот) достигается за счет образования растворимых комплексов типа $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, например:



В остальных случаях приходится прибегать к щелочной окислительной плавке, например:



Проведение реакций при высокой температуре в расплаве снимает также и кинетические затруднения, обусловленные гетерогенным характером реакций многоэлектронного окисления с участием твердых тел.



29.2. Металл-кластеры

Достаточно большая радиальная протяженность d -орбиталей у атомов переходных металлов приводит к тому, что связи металл — металл, обладающие высокой прочностью в простых веществах, могут существовать и в соединениях наряду со связями металл — лиганд. Полиядерные соединения со связями металл — металл, называемые металл-кластерами (от англ. *cluster* — «гроздь»), особенно характерны для тяжелых переходных элементов.

В качестве примеров на рис. 29.2 показаны структуры очень устойчивых ионов $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), «тригалогенидов» рения Re_3X_9 , и карбонильного кластера родия $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. Характерным примером кластера элемента первого переходного ряда может служить $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Во всех этих диамагнитных соединениях атом металла практически полностью использует свои $(n-1)d$ -электроны для образования связей, не оставляя их «для себя». Например, в ионе $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ мы можем считать связи $\text{Re}-\text{X}$ преимущественно ионными, тогда рений (электронная конфигурация свободного атома $[\text{Kr}]4f^{14}5d^56s^2$) находится в степени окисления +3 и имеет электронную конфигурацию d^4 . Три иона Re^{3+} используют свои 12 d -электронов для образования трех связей $\text{Re}-\text{Re}$, на каждую из которых, таким образом, приходится по четыре электрона. Это означает, что в плоском тре-

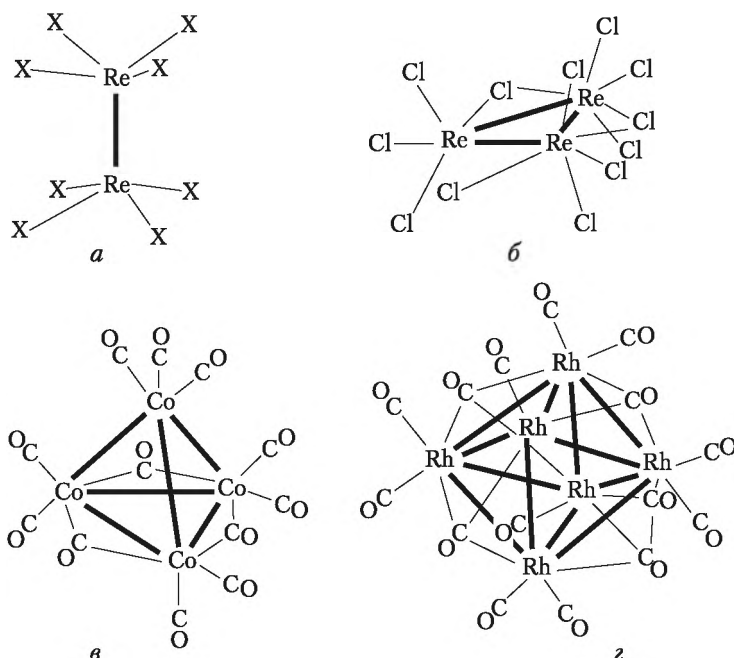


Рис. 29.2. Структуры кластеров:

a — $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Связанные кратной связью атомы Re несколько отклоняются от плоскостей X_4 внутри кластера; $б$ — ион $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, характерный для соединений $\text{Re}(\text{III})$. К каждому атому Re присоединены три терминальных (концевых) атома Cl — по одному над и под плоскостью Re_3 и один в этой плоскости. В этой же плоскости расположены еще три мостиковых атома Cl ; $в$ — $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ — тетраэдрическая структура; $з$ — $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. Атомы металла образуют октаэдрический остов кластера. Аналогичный остов встречается также во многих галогенидах, например $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{X}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

угольнике Re_3 между каждой парой атомов рения реализуется двойная связь металл — металл.

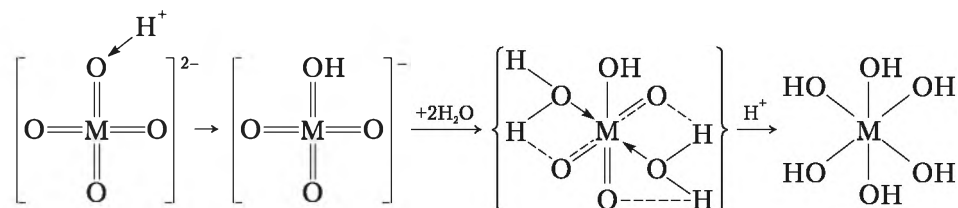
Аналогичным образом в октаэдрах $[Mo_6X_8]^{4+}$ и $[W_6X_8]^{4+}$ мы получим 12 одинарных $M-M$ связей за счет 24 d -электронов. Интересно отметить, что длина связи $Mo-Mo$ в «дихлориде» (0,263 нм) меньше, чем в металлическом молибдене (0,273 нм).

Особое внимание следует уделить ионам $Re_2X_8^{2-}$, в которых расстояние между двумя атомами рения (0,224 нм) значительно короче, чем длина связи в металлическом рении (0,270 нм). В этом ионе возможно образование четверной ковалентной связи за счет четырех пар d -электронов, при этом одна пара электронов образует σ -связь, еще две пары — две π -связи, а четвертая пара — так называемую δ -связь. В последнем случае все четыре лопасти каждого d -электрона расположены перпендикулярно оси связи и образуют четыре области перекрывания.

Большинство металл-кластеров содержит именно кратные связи металл — металл, обеспечивающие высокую прочность кластерных структур. Сам факт образования кратных связей металл — металл в галогенидах тяжелых переходных металлов свидетельствует о том, что $4d$ - и $5d$ -орбитали достаточно далеко выступают за атомный остов и не только энергетически, но и пространственно приспособлены для образования ковалентных связей. Переходные элементы первого ряда образуют кластерные соединения только в тех случаях, когда они находятся в низких степенях окисления, что обеспечивает невысокий эффективный заряд их атомов и, соответственно, достаточную радиальную протяженность $3d$ -орбиталей.

29.3. Полиядерные соединения. Изо- и гетерополианионы

Еще одна важная особенность тяжелых переходных элементов заключается в их склонности к образованию полиядерных соединений с мостиковыми связями металл — лиганд — металл. Эту особенность можно проиллюстрировать на примере элементов 6-й группы. Хром(VI), так же как молибден(VI) и вольфрам(VI), в щелочной среде образует тетраэдрический оксоанион MO_4^{2-} . Как отмечено в параграфе 28.2, при подкислении хроматный ион димеризуется с сохранением тетраэдрического окружения металла и образованием дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$, однако склонность хрома к димеризации этим и исчерпывается. При достаточном подкислении растворов молибдатов и вольфраматов сначала один из атомов кислорода присоединяет водородный ион, что ведет к существенным структурным изменениям — в отличие от хрома, тетраэдрическая координация атома металла не сохраняется, его координационное число повышается до шести за счет присоединения двух молекул воды:



Это различие связано с тем, что несколько большие по размеру и более склонные к повышению общей кратности связей ионы молибдена и вольфрама способны к образованию интермедиатов при непосредственной атаке молекул воды на центральный ион, в то время как хромат-ион может реагировать лишь за счет атаки на кислород.

Ионы $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$ легко полимеризуются с образованием в растворе различных полианионов, в которых сохраняется октаэдрическое окружение атомов металла кислородными атомами. Формы полианионов несколько различны для молибдена и вольфрама (наиболее характерны $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{HW}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$ и $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$) и зависят от pH и концентрации раствора. Внутри полимерных анионов имеются пустоты между отдельными октаэдрами MO_6 , они могут оставаться незанятыми, в таком случае мы имеем дело с *изополианионами* — полимерными анионами, построенными из атомов одного металла, в данном случае молибдена или вольфрама. Соответствующие кислоты, хорошо растворимые в воде, носят название *изополикислот*.

Пустоты внутри полианионов могут быть заняты подходящими по размеру и электронному строению атомами, например P, As, Te и др., в том числе атомами переходных металлов Co, Ni, Cu в различных степенях окисления. Такие полианионы, включающие гетероатомы, носят название *гетерополианионов*. Примером гетерополианиона может служить ион $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, в центре которого находится тетраэдр PO_4 , а каждый из его кислородных атомов также входит в состав одного из октаэдров WO_6 .

Способность вольфрамовых щелочных металлов растворять кремниевую кислоту с образованием кремневольфрамовой кислоты $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая, в свою очередь, может растворять некоторые соединения железа, марганца и кальция, сыграла большую роль в образовании вольфрамовых месторождений и миграции вольфрама и других элементов в природе.

29.4. Металлокомплексный катализ

Многие переходные металлы и их комплексы обладают каталитической активностью и широко применяются в промышленных каталитических системах, например оксид ванадия(V) при окислении диоксида серы для получения серной кислоты, мелкодисперсное железо, оксид железа(III) — при синтезе аммиака. Особенно активны в этом отношении переходные элементы второго и третьего переходных рядов, и в частности, платиновые металлы. Так, мелкодисперсная платина и ее сплавы используются при окислении аммиака, металлорганические соединения родия и иридия — в разнообразных реакциях органического синтеза. В гл. 11 мы отмечали, что среди разнообразных механизмов действия этих и других катализаторов можно выделить несколько стадий, присущих каждому каталитическому процессу. Попытаемся теперь проследить за действием металлокомплексного катализатора на основных стадиях процесса.

1. Адсорбция молекул субстрата на поверхности гетерогенного катализатора или присоединение молекул субстрата к молекулам или ионам гомогенного катализатора с образованием ассоциативного интермедиата требует, чтобы активное вещество катализатора имело вакантные орбитали для акцептирования неподеленных пар электронов молекул субстрата. Резуль-



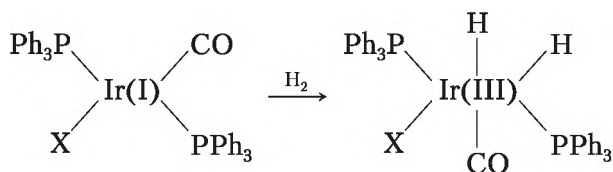
тирующее взаимодействие не должно быть слишком сильным, так как после реакции с молекулами субстрата получающиеся продукты должны достаточно легко отделиться от катализатора. Этому требованию удовлетворяют атомы переходных металлов в составе катализатора, имеющие не слишком много вакантных d -орбиталей, находящихся в поле достаточно высокого эффективного заряда.

2. Собственно химическая стадия процесса, которая представляет собой взаимодействие субстрата с реагентом в координационной сфере комплекса. Эти стадии, при всем их разнообразии, как правило, включают комбинации ограниченного числа относительно простых стадий, называемых *ключевыми реакциями*.

3. Отделение продуктов реакции и возвращение катализатора в исходное состояние, т.е. замыкание каталитического цикла.

К *первому типу ключевых реакций* можно отнести обратимое присоединение и отщепление лигандов — фактически такие реакции важны для всех трех указанных основных стадий каталитического процесса. Многие плоские квадратные комплексы Rh(I) и Ir(I) с электронной конфигурацией d^8 способны обратимо присоединять пятый лиганд (молекулу субстрата). Например, при взаимодействии $[\text{Rh}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ с трифенилфосфином PPh_3 в этиловом спирте образуется $[\text{Rh}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)_3]$. Этот комплекс, способный обратимо отщеплять PPh_3 при нагревании, обладает каталитической активностью при гидрировании этилена.

Второй тип ключевых реакций — реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования (от лат. «исключать») — был открыт в 1962 г. при изучении комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые взаимодействуют с молекулярным водородом, присоединяя его и окисляясь до комплексов Ir(III):



Данная реакция, в которой водород выступает в качестве окислителя, была названа реакцией окислительного присоединения. Такие реакции входят в качестве отдельных стадий в механизмы многих каталитических процессов, например процесса гомогенного гидрирования ацетиленов и олефинов молекулярным водородом.

Протекание реакций окислительного присоединения возможно при условиях:

- 1) высокой плотности d -электронов у атома переходного металла;
- 2) наличия двух потенциальных координационных мест в исходном комплексе;
- 3) наличия двух достаточно устойчивых состояний окисления металла, различающихся на 2 ед.

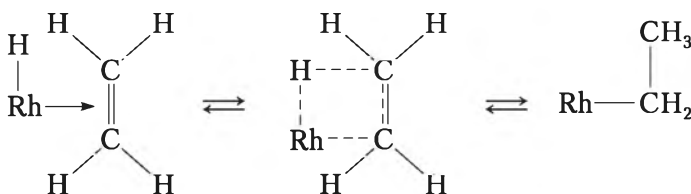
Этим условиям отвечают квадратные комплексы не только Rh(I) и Ir(I), но и Pd(II) и Pt(II) с электронной конфигурацией центрального атома d^8 , характерной для плоско-квадратной координации, теряющие при окисле-



нии два электрона и приобретающие конфигурацию d^6 , особо выгодную в случае сильного поля лигандов (а здесь именно такой случай) для октаэдрических комплексов (см. параграф 27.3). В качестве присоединяющегося и окисляющего реагента могут наряду с водородом выступать молекулы галогенов, галогеноводородов, алкилгалгенидов и др.

Довольно часто окислительное присоединение обратимо; обратную реакцию принято называть восстановительным элиминированием. Его протекание составляет важную часть замкнутых каталитических циклов, обеспечивающих регенерацию катализатора.

Третий тип ключевых реакций представляют реакции внедрения, при которых атом или группа атомов внедряется между металлом и лигандом. Примером может служить внедрение этилена по связи $Rh-H$ — важнейшая стадия каталитического гидрирования этилена (см. параграф 31.3):



На этой схеме показан лишь фрагмент исходного комплекса родия, содержащий два лиганда — этилен и водород. Остальные лиганды не принимают участия в реакции внедрения, при которой координационное число родия уменьшается на единицу. Такой процесс становится возможным благодаря тому, что при координации к иону переходного металла молекула олефина активируется за счет переноса электронной плотности со связывающей π -орбитали олефина на вакантную d_σ -орбиталь металла и с d_π -орбитали металла на разрыхляющую π^* -орбиталь олефина (рис. 29.3).

Оба процесса взаимно усиливают друг друга и ослабляют связь $C=C$.

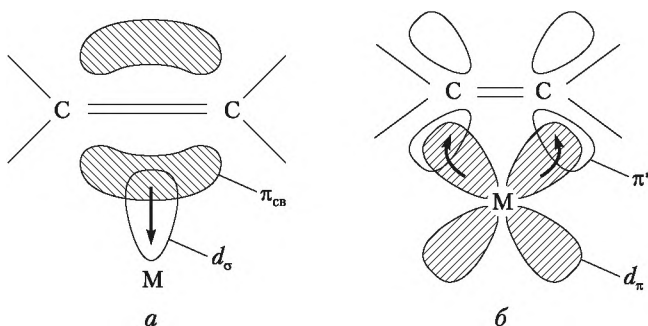
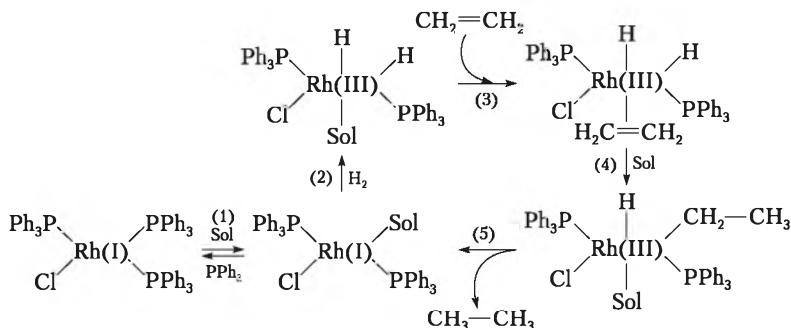


Рис. 29.3. Активация молекулы олефина при координации к иону переходного металла:

а — перенос электронной плотности со связывающей π -орбитали олефина на вакантную d_σ -орбиталь металла; *б* — встречный перенос с d_π -орбитали металла на разрыхляющую π^* -орбиталь олефина

Реально из простых ключевых стадий складываются весьма сложные механизмы многочисленных каталитических процессов подобно тому, как при блочном строительстве из простых блоков конструируют разнообразные здания:



Приведенная выше схема гидрирования этилена (или другого олефина) на комплексах родия последовательно включает: (1) — обратимое замещение трифенилфосфина слабо связанной молекулой растворителя (Sol) в исходном комплексе родия(I); (2) — окислительное присоединение водорода; (3) — замещение молекулы растворителя этиленом (или другим олефином); (4) — внедрение этилена по связи Rh—H и (5) замыкающее цикл восстановительное элиминирование этана, которое вновь приводит к исходному комплексу родия(I).

Резюме

Внедрение 14 элементов-лантаноидов между 4*d*- и 5*d*-рядами приводит к следующим последствиям: сближению размеров атомов и энергий *d*- и *p*-АО. Проследите внимательно, как это сказывается на химических свойствах 5*d*-элементов.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Почему химические свойства циркония и гафния очень близки, но заметно отличаются от свойств титана?
2. Образование металл-кластеров характерно для Ta, W, Re, но La и Hf, а также Pt и Au не дают таких соединений. Как это можно объяснить?
3. В какой среде — кислой, нейтральной или щелочной — будут устойчивы полианионы, а в какой — простые анионы MO_4^{2-} молибдена и вольфрама?

Аналитические задания

1. Объясните, какие причины приводят к тому, что при обычных условиях существуют как устойчивые вещества три гексагалогенида вольфрама (*какие?*), один гексагалогенид молибдена (*какой?*) и не существует ни одного гексагалогенида хрома.
2. Проанализируйте сущность каждого из трех типов ключевых реакций металлокомплексного катализа.

Задачи для самостоятельного решения

1. Укажите главные различия между 3*d*-элементами, с одной стороны, и 4*d*- и 5*d*-элементами, с другой, в отношении степеней окисления, образования связей металл — металл, стереохимии.
2. Напишите уравнения реакций хлорирования избытком хлора следующих металлов: Sc—Y—La; Cr—Mo—W.
3. Продуктом растворения золота в царской водке является ион $[\text{AuCl}_4]^-$. Напишите уравнение реакции взаимодействия золота с царской водкой.

Глава 30

ХИМИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

Изучив материал, изложенный в главе 30, обучающийся должен:

знать

- особенности электронного строения атомов *f*-элементов;
- сходство и различия в строении атомов лантаноидов и актиноидов;
- законы радиоактивного распада; основы металлургии *f*-элементов; характерные состояния окисления 4*f*- и 5*f*-элементов;

уметь

- объяснить немонокотное изменение свойств в рядах *f*-элементов;
- написать и обосновать уравнения обменных и окислительно-восстановительных реакций с участием *f*-элементов;

владеть

- представлениями об естественных радиоактивных рядах;
 - принципами синтеза искусственных элементов; путями использования радиоактивных изотопов.
-

30.1. Лантаноиды

Содержание в природе и добыча. Пятнадцать элементов — лантан и лантаноиды — вместе занимают в периодической системе одну клетку, стоящую на пересечении 3-й группы и шестого периода. Таким образом подчеркивается химическая близость этих элементов, которая отражена и в их названии — «лантаноиды» означает «подобные лантану». Их содержание в земной коре лежит на уровне 10^{-5} — $10^{-3}\%$. Исключение составляет прометий, который был получен искусственно — выделен в 1947 г. из продуктов деления урана в ядерном реакторе. Позднее в земной коре обнаружены следовые количества ^{147}Pm , образующегося при делении ^{235}U .

Добыча лантаноидов из руд представляет собой сложную задачу, так как, во-первых, это — не только редкие, но и рассеянные элементы, а во-вторых, в природе они обычно встречаются совместно, при этом разделение их затруднено большим химическим сходством. В настоящее время лантаноиды разделяют посредством ионообменной хроматографии или экстракции (см. параграф 36.4).

Строение атомов. Вернитесь, пожалуйста, к рис. 2.13. Как вы видите, для лантана и лантаноидов (атомные номера 57—71) характерна близость энергии 6*s*-, 5*d*- и 4*f*-орбиталей, причем в области атомных номеров приблизительно от 55 до 60 все три уровня сливаются, поэтому мы даже не можем на основании этого рисунка точно предсказать электронные конфигурации соответствующих элементов. Экспериментально было обнаружено,

что атомы лантаноидов имеют следующие электронные конфигурации (сверх замкнутой оболочки ксенона):

La	$5d^1 6s^2$	Sm	$4f^6 6s^2$	Ho	$4f^{11} 6s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Eu	$4f^7 6s^2$	Er	$4f^{12} 6s^2$
Pr	$4f^3 6s^2$	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Tm	$4f^{13} 6s^2$
Nd	$4f^4 6s^2$	Tb	$4f^9 6s^2$	Yb	$4f^{14} 6s^2$
Pm	$4f^5 6s^2$	Dy	$4f^{10} 6s^2$	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Отметим, что у всех атомов заполнена $6s$ -оболочка, причем именно s -электроны отрываются в первую очередь при ионизации. Лантан и все лантаноиды сравнительно легко теряют три электрона, переходя в трехзарядные катионы.

Как очевидно из рис. 30.1, третьи потенциалы ионизации этих элементов в целом заметно ниже, чем, например, потенциалы хрома, молибдена и вольфрама (см. параграф 29.1).

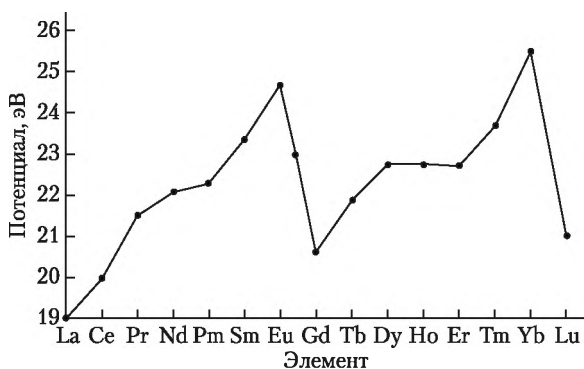


Рис. 30.1. Третьи потенциалы ионизации атомов лантаноидов

Отметим, что максимумам на кривой потенциалов у европия и иттербия отвечает отрыв электрона от полузаполненной ($4f^7$) и заполненной ($4f^{14}$) $4f$ -оболочки, соответственно. Ион La^{3+} имеет замкнутую оболочку ксенона, ионы остальных лантаноидов содержат сверх этой оболочки от одного (Ce^{3+}) до 14 (Lu^{3+}) f -электронов, которые лишь в очень малой степени можно рассматривать как валентные: по радиальному распределению они в большей мере относятся к остову. По мере движения по периоду от лантана к лютецию постепенно растет эффективный заряд атома и уменьшаются размер атомов и ионов (рис. 30.2) происходит лантаноидное сжатие.

По отношению заряда к радиусу, лежащим в диапазоне 28–35 (если заряд измерен в единицах заряда электрона, а радиус — в нанометрах), трехзарядные ионы лантаноидов близки к ионам такого активного металла, как магний ($Z/r = 30$). Однако благодаря тому, что при этом у них и радиус, и заряд ионов больше, они, сохраняя преимущественно ионный тип связи с атомами более электроотрицательных элементов, проявляют явную склонность к повышенным координационным числам. Электроотрицательность лантаноидов находится в пределах от 1,0 до 1,2; по этому признаку они также близки к очень активным щелочноземельным металлам — кальцию (1,1) и стронцию (1,0).

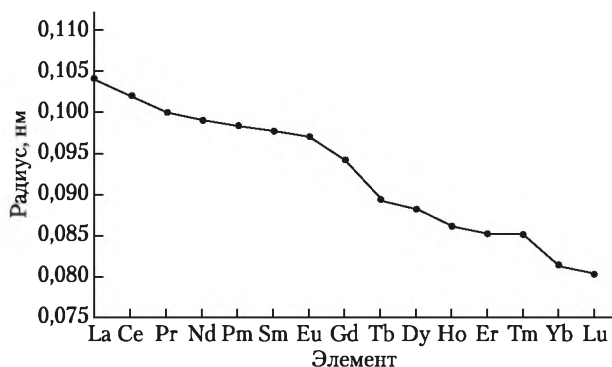


Рис. 30.2. Радиусы ионов лантаноидов (M^{3+})

Строение атомов лантаноидов предопределяет большое химическое сходство этих элементов, их типично металлический характер и высокую химическую активность, несколько спадающую вдоль периода по мере уменьшения размера атомов.

Основная, у большинства элементов практически единственная, степень окисления в соединениях +3, однако повышенная устойчивость замкнутых или полузаполненных электронных оболочек приводит к стабилизации степеней окисления +2 у европия (f^7) и иттербия (f^{14}), а также +4 у церия, празеодима ($f^0 = [Xe]$) и тербия (f^7).

Простые вещества. Лантаноиды в виде простых веществ представляют собой серебристо-белые блестящие металлы, быстро тускнеющие на воздухе, довольно тяжелые и тугоплавкие. Все характеристики, зависящие от прочности связи в простых веществах, изменяются по периоду немонотонно.

Кривые зависимости плотности и температуры плавления металла от атомного номера (рис. 30.3) по форме близки к зеркальному отражению кривой потенциалов ионизации (см. рис. 30.1) — на фоне общего упрочения связей заметны два локальных минимума, приходящиеся на европий и иттербий. Очевидно, что эти минимумы объясняются уже отмеченной склонностью атома европия сохранять полузаполненную $4f$ -оболочку и атома иттербия — заполненную; при этом оба они поставляют на образование связей

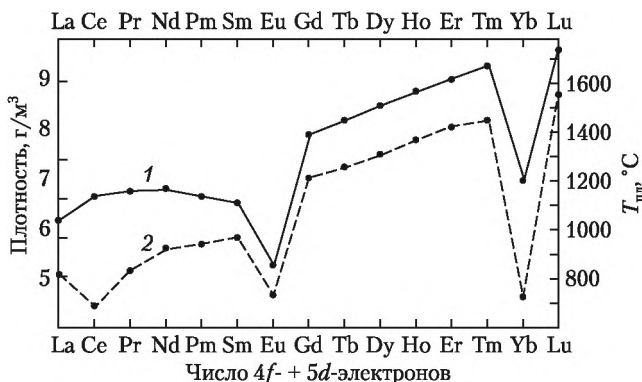


Рис. 30.3. Лантаноиды:

1 — плотности; 2 — температуры плавления

в металле лишь по два электрона ($6s^2$), в то время как остальные лантаноиды способны делокализовать по три валентных электрона. Общая же тенденция к упрочению связей вдоль периода сопряжена с ростом эффективного заряда и уменьшением размера атомов.

Лантаноиды — химически очень активные металлы, очень сильные восстановители. Они непосредственно реагируют практически со всеми неметаллами и взаимодействуют с водой, легче — с горячей, растворяются в обычных кислотах и нерастворимы в щелочах. Стандартные потенциалы E^0 (M^{3+}/M) всех лантаноидов ниже -2 В. От лантана к лютецию потенциалы монотонно и очень незначительно повышаются — от $-2,52$ до $-2,25$ В. Этот рост идет параллельно снижению радиусов ионов M^{3+} и, соответственно, повышению энергии их гидратации, стабилизирующей катионы M^{3+} в растворе.

Соединения лантаноидов. Аквакатионы $[M(H_2O)_n]^{3+}$ содержат во внутренней сфере более шести молекул воды, например $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$. Склонность их к гидролизу растет от лантана к лютецию параллельно уменьшению радиуса ионов, причем радиусы гидратированных ионов в этом же ряду увеличиваются.

При действии щелочей на растворы солей лантаноидов выпадают студенистые осадки их гидроксидов $M(OH)_3$. Их растворимость монотонно уменьшается по периоду, произведение растворимости гидроксида лантана составляет $1,0 \cdot 10^{-19}$, церия — $1,5 \cdot 10^{-20}$ и лютеция — $2,5 \cdot 10^{-24}$. При осторожном обезвоживании гидроксидов $M(OH)_3$ образуются достаточно устойчивые оксиды-гидроксиды $MO \cdot OH$.

При высоких температурах лантаноиды горят в атмосфере кислорода и образуют из простых веществ карбиды MC_2 , нитриды MN , сульфиды и теллуриды.

Благодаря высоким экзотермическим тепловым эффектам образования соединений лантаноидов их успешно применяют в качестве присадок к сталям, очищающим стали от примесей серы и растворенных газов. Эти присадки также улучшают механические свойства и повышают жаропрочность сталей.

С водородом лантаноиды реагируют при $300-400^\circ C$, образуя гидриды MH_2 , а также гидриды переменного состава (от MH_2 почти до MH_3), зависящего от давления водорода, при котором ведется синтез. Все гидриды лантаноидов химически очень активны, они являются сильнейшими восстановителями — разлагают воду, энергично реагируют с кислородом и галогенами.

С кислородом лантаноиды образуют весьма устойчивые оксиды M_2O_3 . Многие из них окрашены и применяются в оптике при изготовлении стекол для светофильтров; например, добавка Nd_2O_3 окрашивает стекла в фиолетовый цвет, Pr_2O_3 — в зеленый. Как и следовало ожидать для активных металлов, все оксиды имеют исключительно основной характер.

Из низших оксидов MO , имеющих структуру поваренной соли, наиболее устойчивы SmO , EuO и YbO . Из высших — MO_2 — легче всего образуется CeO_2 , несколько труднее PrO_2 . Известен также оксид состава Tb_4O_7 — по существу, смешанный оксид $Tb(III)$ и $Tb(IV)$ $Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2$.

Лантаноиды образуют полный набор солеобразных галогенидов MX_3 . Трифториды лантаноидов практически нерастворимы в воде. Энергия кри-



сталлических решеток остальных тригалогенидов значительно ниже, и они растворимы. Упомянутая выше склонность лантаноидов к высоким координационным числам проявляется, в частности в том, что тригалогениды кристаллизуются из раствора с шестью или семью молекулами воды. С кристаллизационной водой выделяются из растворов оксалаты, нитраты, нитриты и сульфаты, что также свидетельствует об определенной склонности лантаноидов к комплексообразованию. Наиболее устойчивы хелатные комплексы с лигандами, координированными через кислород, например комплексы $[M(H_2O)_xEDTA]^-$ с этилендиаминтетраацетатным ионом $EDTA^{4-}$ (его структура показана в параграфе 3.9), которые используются при хроматографическом разделении лантаноидов. Константы устойчивости таких комплексов заметно увеличиваются при переходе от La^{3+} к Lu^{3+} параллельно уменьшению радиуса ионов.

Таким образом, химия лантаноидов — это в основном химия их трехзарядных катионов. Немногочисленные соединения лантаноидов в степени окисления +4 отличаются сильными окислительными свойствами. Даже наиболее устойчивый $Ce(IV)$ медленно разлагает воду с выделением кислорода, $E^0 (Ce^{4+}/Ce^{3+})$ в растворе хлорной кислоты составляет 1,70 В, а потенциал $E^0 (Pr^{4+}/Pr^{3+})$ по оценке близок к 3 В.

Из соединений $M(IV)$ кроме CeO_2 довольно устойчивы фториды — CeF_4 , PrF_4 и TbF_4 , конечно, в отсутствие влаги.

Соединения $M(II)$, также немногочисленные, представляют собой сильные восстановители. Потенциалы $E^0 (M^{3+}/M^{2+})$ ниже нуля, соответственно $Sm^{2+}(водн)$ ($E^0 = -1,55$ В) и $Yb^{2+}(водн)$ ($-1,15$ В) быстро восстанавливают воду, а $Eu^{2+}(водн)$ ($-0,43$ В) — медленно, но этот ион легко окисляется кислородом воздуха.

В целом химическое поведение лантаноидов полностью соответствует поведению активных электроположительных металлов, замечательной особенностью которых является их тесное сходство. По периоду свойства соединений меняются монотонно в соответствии с постепенным уменьшением радиусов ионов M^{3+} . Валентная роль 4f-электронов проявляется мало; в частности, она сказывается на устойчивости немногочисленных соединений $M(IV)$ и $M(II)$.

30.2. Actinoids

Актиноиды — ближайшие аналоги лантаноидов, однако различия между этими семействами весьма значительны, они затрагивают не только электронные оболочки, но и ядра атомов. Все изотопы актиноидов радиоактивны. В связи с этим сразу же после открытия радиоактивности в 1896 г. они привлекли к себе устойчивый интерес не только химиков, но и физиков, занимающихся проблемами превращения массы в энергию. Интенсивное изучение этих элементов привело за короткое время к получению огромного фактического материала по их весьма сложному химическому поведению, несмотря на то, что многие из них удалось получить лишь в количестве нескольких миллиграммов или даже нескольких атомов. Были также сделаны важнейшие теоретические обобщения в области ядерной физики, послужившие основой для создания ядерного оружия и ядерной энергетики — наиболее важных и, к сожалению, наиболее опасных достижений человечества в середине XX в.



Степени окисления. Наряду с радиоактивностью всех изотопов другим важным с точки зрения химии отличием актиноидов от лантаноидов является значительно бóльшая способность $5f$ -электронов принимать участие в образовании ковалентных связей, обусловленная большей радиальной протяженностью $5f$ -орбиталей по сравнению с $4f$ -орбиталями. Следствием энергетической близости $5f$ -, $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -уровней (см. рис. 2.13), а также повышенной способности $5f$ -электронов к образованию химических связей являются большое разнообразие степеней окисления у актиноидов и общее стремление к реализации высоких степеней окисления. На приведенной ниже схеме степеней окисления актиноидов в скобках показаны неустойчивые степени окисления и подчеркнуты наиболее распространенные.

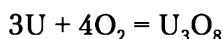
Ac	3	Pu	3, <u>4</u> , 5, 6, 7	Es	2, <u>3</u>
Th	(3), <u>4</u>	Am	2, <u>3</u> , (4), 5, 6, (7)	Fm	2, <u>3</u>
Pa	(3), 4, <u>5</u>	Cm	<u>3</u> , 4, (5), 6	Md	1, 2, <u>3</u>
U	3, 4, 5, <u>6</u>	Bk	3, <u>4</u>	No	2, <u>3</u>
Np	3, 4, <u>5</u> , 6, (7)	Cf	2, <u>3</u> , 4	Lr	3

По набору степеней окисления актиноиды имеют черты сходства и с d -элементами — число степеней окисления и высшая степень проходят через максимум (+7) у плутония, и с лантаноидами — почти у всех актиноидов устойчиво состояние +3.

Радиусы ионов M^{3+} у актиноидов близки к радиусам соответствующих лантаноидов и так же монотонно уменьшаются с ростом атомного номера от 0,111 нм у актиния до 0,098 нм у калифорния.

Содержание в природе. К наиболее долгоживущим изотопам актиноидов принадлежат ^{232}Th и ^{238}U с периодами полураспада $1,5 \cdot 10^{10}$ и $4,5 \cdot 10^9$ лет. Эти изотопы не успели полностью распасться за время существования Земли и встречаются в земной коре в значительных количествах в основном в виде оксидов ThO_2 , U_3O_8 , UO_2 или солей Th(IV) и U(VI) . В минералах, содержащих торий и уран, встречаются продукты их распада — дочерние элементы актиний и протактиний, а также нептуний. Недавно в природе был также обнаружен в очень малых количествах изотоп плутония ^{241}Pu . Остальные актиноиды — от америция (№ 95) до лоуренсия (№ 103) — были получены искусственно.

Простые вещества. Актиниоды в виде простых веществ, как и лантаноиды, представляют собой типичные металлы, плавящиеся приблизительно в той же области температур, что и лантаноиды, но несколько более тяжелые, самый тяжелый из них — нептуний — имеет плотность $20,4 \text{ г/см}^3$. Эти металлы химически весьма активны, в компактном состоянии они медленно окисляются на воздухе, а в мелкораздробленном — пирофорны и легко реагируют с большинством неметаллов. В частности, уран, мягкий, блестящий серого цвета металл при нагревании на воздухе сгорает, образуя устойчивый черно-зеленый смешанный оксид U(IV) и U(VI) :

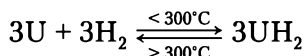


Этот же оксид получается при нагревании на воздухе UO_2 , UO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$.



С водой многие металлы реагируют с выделением водорода. Практически не взаимодействуют с водой торий и протактиний, не образующие устойчивых ионов M^{3+} (водн), и нептуний, хотя все потенциалы восстановления $M(III)$ или $M(IV)$ до металла отрицательны и в целом близки к соответствующим потенциалам лантаноидов. Все актиноиды растворяются в кислотах.

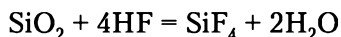
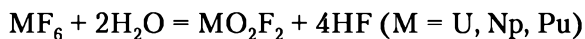
Характер взаимодействия актиноидов с водородом примерно такой же, как и лантаноидов. Гидриды актиноидов представляют интерес как удобные исходные материалы для дальнейших синтезов. Термическое разложение гидридов — удобный способ получения порошкообразных металлов. Например, гидрид урана легко образуется при нагревании металла в водороде до 250–300°C и снова разлагается на простые вещества при более высокой температуре:



Галогениды актиноидов отличаются большим разнообразием и составляют обширный класс соединений. Как и в случае *d*-элементов, устойчивость галогенидов существенно зависит от степени окисления иона металла и природы галогена, причем степень ионности связи M —Гал уменьшается с увеличением степени окисления иона металла и с переходом от фтора к йоду. Так, число известных фторидов актиноидов превосходит число любых других галогенидов, высшие формы представлены фторидами, а низшие — иодидами. Например, непосредственное взаимодействие урана с фтором дает UF_6 , с хлором — UCl_4 и с йодом — UI_3 . Низшие галогениды представляют собой тугоплавкие нелетучие соединения (температура плавления UF_3 составляет 1495, CmF_3 — 1679°C), а высшие — летучие соединения (UF_6 возгоняется при 56,5, NpF_6 плавится при 54,9 и кипит при 55,2°C).

Летучесть UF_6 сыграла важную роль в создании первых атомных бомб: американская технология отделения первой ядерной взрывчатки — изотопов ^{235}U от основного природного изотопа ^{238}U была основана на различии в скорости диффузии газообразных $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$.

Химические свойства галогенидов актиноидов в главных чертах похожи на свойства галогенидов *d*-элементов. Например, склонность к гидролизу возрастает при переходе от фторидов к иодидам и в пределах производных одного галогена — с ростом степени окисления металла. Так, гексафториды настолько энергично гидролизуются, что в присутствии даже следов влаги разъедают стекло и разлагаются сами в результате циклического процесса:



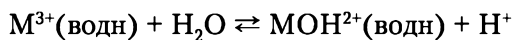
Здесь вода выступает в качестве своеобразного катализатора реакции обмена фтора на кислород между MF_6 и SiO_2 .

С жидкой водой высшие галогениды реагируют очень бурно. В частности, в случае PuF_6 при этом образуются PuO_2 , PuF_4 , O_2 , PuO_2F_2 и HF .

Водные растворы. Химия водных растворов актиноидов особенно сложна и разнообразна. Не вдаваясь в подробности, отметим лишь самые общие ее черты. Степени окисления +2, +3 и +4 в кислых растворах представлены

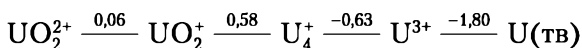


аквакатионами M^{2+} (водн), M^{3+} (водн) и M^{4+} (водн), подвергающимися гидролизу в соответствии с зарядом и радиусом иона. В частности, константы равновесий



для металлов от нептуния до калифорния монотонно возрастают от $3,7 \cdot 10^{-8}$ до $2,4 \cdot 10^{-6}$ по мере уменьшения радиуса иона M^{3+} . Состояния $M(V)$ и $M(VI)$ представлены в кислой среде очень устойчивыми катионами MO^{2+} ($M = Pa, U, Np, Pu, Am$) и MO_2^{2+} ($M = U, Np, Pu, Am$). В щелочной среде во всех случаях образуются соответствующие твердые гидроксиды или гидратированные оксиды.

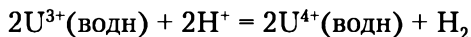
Рассмотрим в качестве примера схему восстановительных потенциалов урана для кислой среды:



Из схемы очевидно, что в кислых растворах уран, вообще говоря, может находиться в катионных формах в четырех степенях окисления. Однако ион UO_2^+ подвержен диспропорционированию:



а ион U^{3+} окисляется ионами водорода до U^{4+} :



Именно поэтому при растворении металлического урана в кислотах, не обладающих окислительными свойствами, образуются ионы $U^{4+}(\text{водн})$ или соответствующие комплексы, которые далее достаточно легко могут быть окислены до соединений $U(VI)$, наиболее характерных для этого элемента.

Комплексные соединения актиноидов весьма многочисленны и разнообразны. Например, уран образует комплексы, в которых он может находиться в различных степенях окисления — от $U(0)$ в $(C_5H_5)_3C_6H_5CH_2U$ до $U(IV)$ в K_2UCl_6 и $K_4[U(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ и $U(VI)$ в труднорастворимом $NaZn[UO_2(CH_3COO)_3] \cdot H_2O$, применяемом для аналитического определения натрия, а также в других многочисленных солях уранила UO_2^{2+} , например в $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$, используемых для аналитического определения урана.

Анализируя сложную химию элементов семейства актиноидов, в целом это семейство можно условно разделить на следующие четыре подсемейства.

1. В первое подсемейство входит единственный элемент — актиний, ближайший аналог лантана по химическому поведению. Оба элемента проявляют в соединениях единственную степень окисления +3; несколько больший радиус иона Ac^{3+} (0,111 нм), чем La^{3+} (0,104 нм), определяет некоторые количественные различия их характеристик. Например, стандартный потенциал $E^0 (M^{3+}/M)$ для актиния еще несколько более отрицателен (–2,60 В), чем для лантана (–2,52 В).

Качественное отличие от лантана придает актинию его высокая радиоактивность. Металлический актиний светится в темноте, и его реакционная способность повышена за счет генерации радикальных частиц при радиолизе окружающей среды.



2. Второе подсемейство составляют торий, протактиний и уран. Эти элементы похожи на металлы третьего переходного ряда соответствующих групп — с 4-й по 6-ю, т.е. на гафний, тантал и вольфрам. Аналогия начинается со степеней окисления и включает химию некоторых бинарных соединений, поведение в водных растворах и образование комплексов. Однако по кристаллическим структурам ряда соединений эти элементы близки к лантаноидам, поэтому, в частности, торий в природе встречается в основном совместно с лантаноидами.

3. В третье подсемейство мы снова включим уран (пусть вас это не смущает, здесь он выступает как родоначальник маленького подсемейства, подобно тому как полноправный член 3-й группы лантан одновременно является и первым лантаноидом), а также три элемента, подобных ему, — ураноиды: нептуний, плутоний и америций. Эти элементы во многом похожи на уран, но наиболее характерная степень окисления во всем подсемействе неодинакова. Она монотонно убывает от +6 для урана до +5 для нептуния, +4 для плутония и +3 для америция. Например, растворение в азотной кислоте всех оксидов урана — UO_2 , U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) и UO_3 — дает ионы уранила(VI) UO_2^{2+} ; нептунил(V) NpO_2^+ получается в водном растворе при восстановлении соединений Np(VI) в кислых растворах таким слабым восстановителем, как нитрит натрия; плутоний окисляется до Pu^{4+} (водн) крепкой азотной кислотой; растворение америция и его соединений, скажем оксида AmO_2 , в обычных минеральных кислотах приводит к образованию иона Am^{3+} (водн).

4. Наконец, последнее, четвертое подсемейство начинается с америция и включает все трансамерициевые элементы. Здесь наблюдается аналогия с соответствующими лантаноидами. Основная степень окисления у всех этих элементов +3, а в дополнение к ней зачастую появляются состояния, стабилизированные полузаполненной f -оболочкой: Am(II) , аналогичный Eu(II) , и Bk(IV) , подобный Tb(IV) .

30.3. Химия радиоактивных элементов

Виды радиоактивного распада. В 1896 г. французский ученый А. Беккерель обнаружил, что соли урана испускают невидимые лучи, вызывающие почернение фотопластинок. Позднее по предложению Марии Кюри самопроизвольный распад ядер атомов урана и ряда других тяжелых элементов был назван *радиоактивностью*.

Исследование действия магнитного поля на радиоактивные лучи показало, что они состоят из трех компонентов (рис. 30.4):

- 1) α -лучи представляют собой пучки ядер гелия с массой 4 и зарядом +2;
- 2) β -лучи — это пучки электронов;
- 3) γ -лучи — электромагнитные волны, подобные рентгеновским лучам.

Поскольку атомные ядра состоят из протонов и нейтронов (это обстоятельство можно ожи-

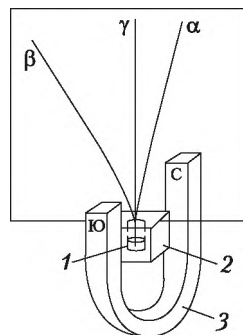
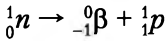


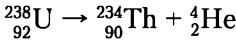
Рис. 30.4. Излучение радиоактивного элемента:

1 — радиоактивный препарат;
2 — свинцовый блок с отверстием;
3 — постоянный магнит

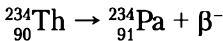
вить в памяти, вернувшись к гл. 2), может показаться непонятным, каким образом ядра (именно ядра, а не электронные оболочки) испускают бета-лучи. Их происхождение связано с внутриядерным превращением нейтрона в электрон и протон:



Полезно запомнить, что при альфа-распаде масса ядра уменьшается на четыре единицы, а заряд — на две. Например, основной природный изотоп урана ${}_{92}^{238}\text{U}$ превращается таким образом в торий ${}_{90}^{234}\text{Th}$:



который в свою очередь, испуская бета-частицу, переходит в протактиний ${}_{91}^{234}\text{Pa}$:



Очевидно, что при β -распаде масса ядра практически не меняется, а заряд увеличивается на единицу.

Протактиний ${}_{91}^{234}\text{Pa}$ претерпевает два типа распада: бета-распад, который превращает его в уран ${}_{92}^{234}\text{U}$, и гамма-распад, при котором ни масса, ни заряд изотопа не меняются.

Описанные превращения урана ${}_{92}^{238}\text{U}$ происходят в природе и составляют начало так называемого естественного радиоактивного ряда (или семейства) урана (рис. 30.5), который в конечном счете приводит к стабильному изотопу свинца ${}_{82}^{206}\text{Pb}$. Два других естественных радиоактивных ряда начинаются

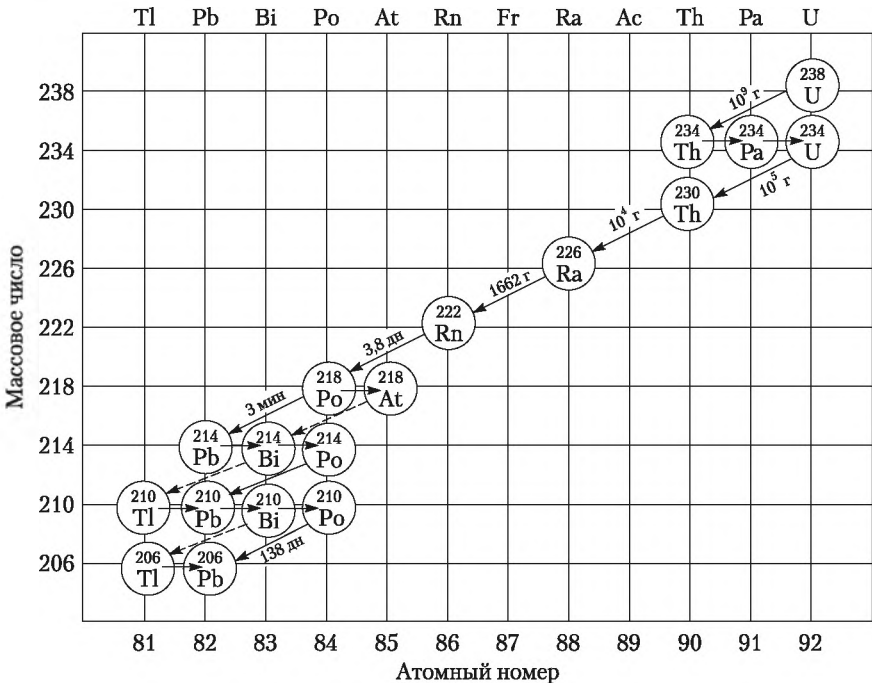
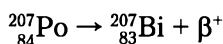


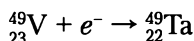
Рис. 30.5. Естественное радиоактивное семейство урана.
Семейство начинается с ${}_{92}^{238}\text{U}$ и заканчивается стабильным ${}_{82}^{206}\text{Pb}$

с урана $^{235}_{92}\text{U}$ и тория $^{232}_{90}\text{Th}$ и завершаются стабильными изотопами свинца $^{207}_{82}\text{Pb}$ и $^{208}_{82}\text{Pb}$, соответственно. Четвертый нептуниевый ряд получил свое название от наиболее долгоживущего изотопа $^{237}_{93}\text{Np}$, хотя начинается он с америкия. Ряд заканчивается стабильным висмутом.

Позднее было обнаружено, что кроме этих типов радиоактивного распада существуют еще два типа радиоактивности. Во-первых, это испускание ядром позитрона — частицы с зарядом $+1$ и такой же массой, как у электрона, например



Во-вторых — захват ядром электрона из электронной оболочки атома, (как правило, из ближайшей к ядру так называемой К-оболочки — К-захват), например



Ниже показаны последствия всех типов радиоактивного распада:

Тип распада	Изменение числа нейтронов	Изменение числа протонов (заряда ядра)	Изменение массы
Альфа	-2	-2	-4
Бета	-1	$+1$	0
Гамма	0	0	0
Позитронный	$+1$	-1	0
К-захват	$+1$	-1	0

Скорость радиоактивного распада. На рис. 30.5 кроме вида распада каждого изотопа указан его период полураспада $\tau_{1/2}$ — время, за которое исходное количество атомов уменьшается вдвое. Это очень полезная кинетическая характеристика, позволяющая проследить за динамикой распада радиоактивных изотопов. Часто возникает вопрос — когда можно считать, что радиоактивное вещество «распалось полностью», например за какое время радиоактивный йод, порожденный взрывом в Чернобыле, превратится в стабильный ксенон:



Динамика этого процесса показана на рис. 30.6: каждые 8,05 суток количество радиоактивного йода уменьшается вдвое.

Очевидно, что при исходном количестве радиоактивных атомов N_0 остающееся количество атомов N будет выражаться формулой

$$N = N_0/2^n,$$

где n — число прошедших периодов полураспада. Так, через пять периодов полураспада останется $1/32$ (3,1%) исходного количества, а через 10 — $1/1024$ (0,1%). Строго говоря, любое радиоактивное вещество полностью распадется лишь через бесконечно долгий срок, поэтому любые работы с радиоактивностью требуют особой аккуратности и осторожности.



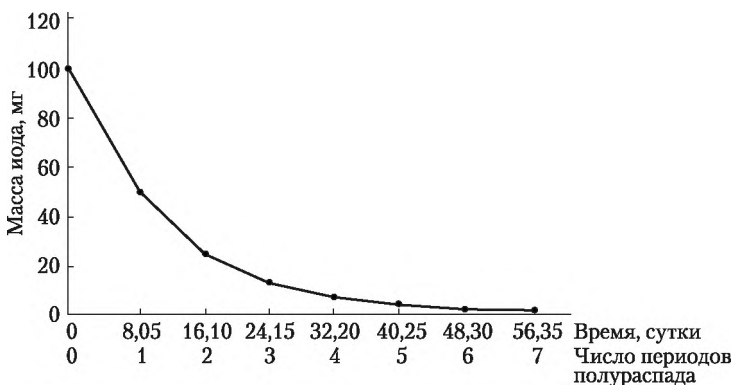


Рис. 30.6. Распад 100 мг $^{131}_{53}\text{I}$ ($\tau_{1/2} = 8,05$ суток).
Через каждые 8,05 суток масса $^{131}_{53}\text{I}$ уменьшается вдвое

С точки зрения кинетики, радиоактивный распад представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой обратно пропорциональна периоду полураспада: $k = \ln 2 / \tau_{1/2} = 0,693 / \tau_{1/2}$.

Радиационная безопасность. Все типы излучения (α , β и γ) оказывают вредное воздействие на живые организмы. Количественной мерой излучения является *доза* ионизирующего излучения. В зависимости от характера облучения различают несколько видов доз ионизирующего излучения. *Экспозиционная доза* — это мера ионизации воздуха под действием облучения γ -квантами или рентгеновским излучением. Внесистемная единица — рентген (Р) соответствует образованию $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов в 1 см^3 воздуха при 0°C и 760 мм рт. ст. При одном просвечивании грудной клетки на нас воздействует приблизительно 0,1 Р.

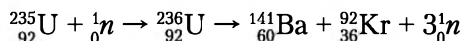
Более информативна с точки зрения радиационной безопасности *поглощенная доза* — отношение поглощенной энергии к массе поглощающего вещества. В системе единиц СИ она измеряется в греях (Гр), 1 Гр соответствует поглощению 1 Дж энергии 1 кг вещества. Внесистемной единицей поглощенной дозы является рад («radiation absorbed dose»), равный 10^{-2} Гр. Облучение человеческого тела дозой в 4,5 Гр (450 рад) примерно в 50% случаев может быть смертельным. Различные типы излучения оказывают различное биологическое действие.

Эффект одного рада α -частиц может превосходить эффект β - или γ -излучения в 10–20 раз. Чтобы учесть характер излучения, применяют *эквивалентную дозу* $D_{\text{экв}}$, которая равна поглощенной дозе $D_{\text{полгл}}$, умноженной на безразмерный коэффициент K качества излучения: $D_{\text{экв}} = K \cdot D_{\text{полгл}}$. Коэффициент K равен единице для β -частиц, γ -квантов и рентгеновского излучения и 20 для α -частиц с энергией менее 10 МэВ (миллионов электрон-вольт). Чем больше коэффициент K , тем опаснее излучение для человека. Если $D_{\text{полгл}}$ выражена в греях, то эквивалентная доза получается в зивертах (Зв). По действующим в России нормам радиационной безопасности, годовая допустимая эквивалентная доза облучения всего тела профессиональных работников составляет 0,05 Зв, а населения — 0,005 Зв. В настоящее время средняя годовая доза облучения населения России значительно меньше этих доз.

Деление атомных ядер. В 1939 г. немецкие физики О. Хан и Ф. Штрассман обнаружили, что под действием нейтронов ядра урана способны рас-



падаться на несколько более легких ядер — бария, лантана, церия и криптона. Это явление получило название искусственного *деления ядер*. Калориметрические измерения показали, что при таких процессах выделяется огромное количество энергии. Например, тепловой эффект ядерной реакции



составляет $2 \cdot 10^{10}$ кДж/моль! Таким образом, фактически было положено начало ядерной энергетике.

В 1940 г. советские физики К. А. Петржак и Г. Н. Флёрв показали, что деление ядер урана происходит также и самопроизвольно, это так называемое *спонтанное деление*.

Дальнейшее развитие ядерной физики показало, что устойчивость атомных ядер по отношению ко всем видам распада зависит не только от атомного номера, но и от соотношения в них числа нейтронов и протонов.

Была выделена область устойчивости атомных ядер, зависящая от числа нейтронов и протонов (рис. 30.7).

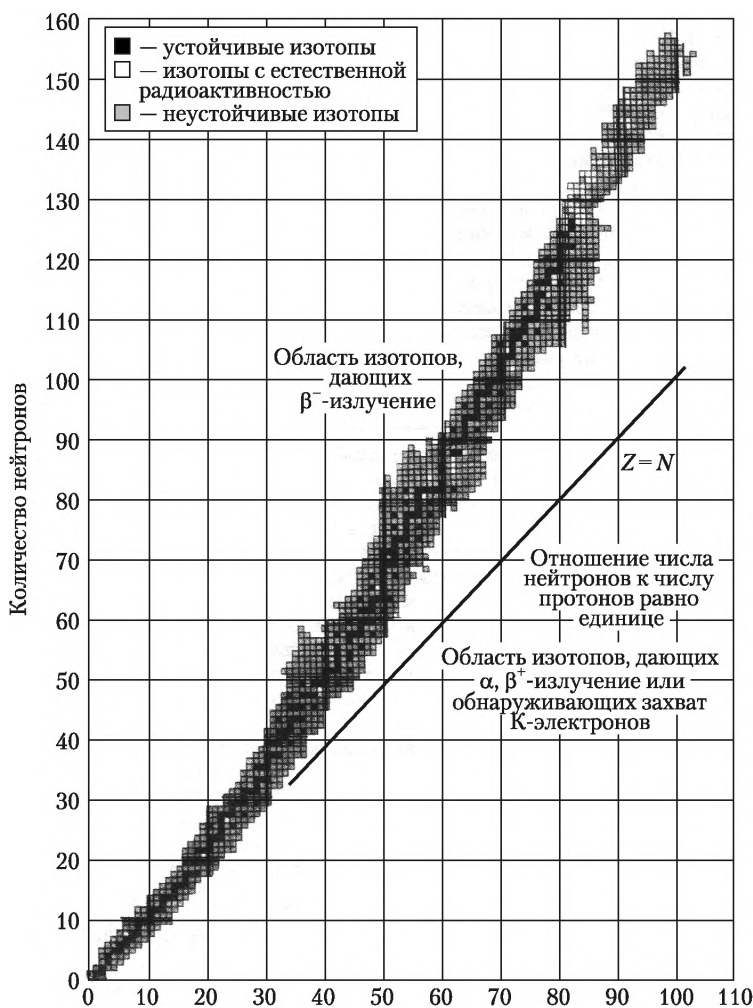
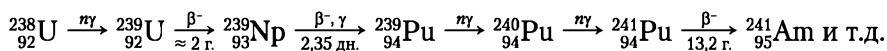


Рис. 30.7. Область устойчивости атомных ядер

Интересно отметить, что более стабильны ядра с четным числом этих частиц, особенно же устойчивы ядра с так называемыми *магическими числами* нейтронов и протонов: 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126, которые предполагают наличие в ядре оболочек, подобных электронным оболочкам вокруг него.

Ядерные реакции. Синтез новых элементов. Приведенные выше примеры К-захвата и деления ядер — это примеры ядерных реакций, изучением которых занимается *ядерная химия*. Среди огромного количества ядерных реакций, изученных к настоящему времени, особый интерес представляют реакции синтеза новых искусственных элементов.

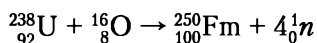
Из 117 элементов, известных сегодня, лишь элементы, предшествующие америцию (№ 95), существуют в природе (за исключением технеция, прометия, астата и франция). Все трансурановые (или заурановые — стоящие в периодической системе после урана) элементы были получены искусственно в период после 1940 г. усилиями различных групп исследователей США и СССР. Основной способ синтеза трансурановых элементов — бомбардировка ядер тяжелых элементов нейтронами или ядрами легких элементов, за которой следует соответствующая цепочка распада радиоактивных ядер. Например, бомбардировка нейтронами ^{238}U и получающегося плутония приводит к следующим превращениям:



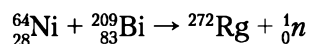
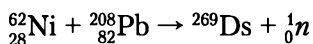
Здесь над стрелкой указан вид ядерных превращений ($n\gamma$ — захват нейтрона, сопровождаемый испусканием γ -кванта; β^- — β -распад), а под стрелкой — период полураспада изотопа.

Подобным образом получают значительные количества (тонны) некоторых искусственных элементов.

Более тяжелые трансамерициевые элементы получают, бомбардируя ядра плутония, америция, кюрия, урана и т.п. ядрами ^4_2He (α -частицы), $^{11}_5\text{B}$, $^{12}_6\text{C}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{19}_8\text{O}$ и даже $^{20}_{10}\text{Ne}$. Так, сотый элемент — фермий — образуется по реакции



Последние элементы были синтезированы недавно. В 1994 г. группа европейских ученых получила по *три* атома элементов № 110 — дармштадтия ^{269}Ds и № 111 — рентгения ^{272}Rg по реакциям:



Период полураспада ^{272}Rg составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ с. Многие ученые однако считают, что более устойчивые ядра могут быть получены в «островке стабильности» в области новых магических чисел 114 — для протонов и 184 — для нейтронов.

Применение радиоактивных изотопов. Кроме широко известного использования урана и трансурановых элементов в ядерной энергетике и в производстве ядерного оружия актиноиды и другие радиоактивные элементы находят многообразные применения в медицине, в промышленности, в быту и в научных исследованиях.



Отметим, что их практическое применение в качестве источников энергии не ограничивается получением больших количеств энергии за счет реакции деления ядер. При α -распаде ^{238}Pu выделяется относительно небольшая энергия, но поскольку его период полураспада составляет 90 лет, а от α -частиц очень легко защититься, то он представляет собой очень удобный стабильный и экологически чистый автономный источник энергии для автоматических устройств, работающих в космосе, на метеостанциях и даже вживляемых в человеческий организм. Интересное и полезное применение нашёл изотоп $^{241}_{95}\text{Am}$, также распадающийся с испусканием α -частиц. Он используется в системах пожарной сигнализации, в которых его излучение ионизирует воздух и делает его электропроводящим. Если в воздухе появляются частички дыма, они адсорбируют α -частицы, и носителями электричества становятся уже не легкие ядра гелия, а тяжелые частицы сажи. В результате этого ток между электродами системы понижается, что вызывает сигнал тревоги.

В научных исследованиях радиоактивные изотопы чаще всего используются как меченые атомы — радиоактивные индикаторы, присутствующие в системе в невосомых количествах и позволяющие легко проследить за поведением того или иного элемента, изотопами которого они являются. Таким образом можно проследить за процессами диффузии, миграции элементов в природе и, что особенно интересно, — за механизмами реакций.

Радиоактивные изотопы дают возможность определения возраста различных объектов, вплоть до возраста земной коры, по содержанию радиоактивного изотопа и одного из его дочерних стабильных изотопов в горной породе. Например, определение количественного соотношения урана $^{238}_{92}\text{U}$ и свинца $^{206}_{82}\text{Pb}$ и целый ряд подобных измерений позволяют оценить возраст земной коры приблизительно в $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Возраст ископаемых остатков животного или растительного происхождения может быть установлен с помощью радиоактивного изотопа углерода $^{14}_6\text{C}$, имеющего период полураспада 5570 лет. Углерод в живом организме постоянно обменивается с углеродом в атмосферном диоксиде углерода CO_2 и имеет одинаковый с ним изотопный состав. После гибели живого организма обмен углеродом прекращается, и содержание изотопа $^{14}_6\text{C}$ постепенно уменьшается, становясь вдвое меньше каждые 5570 лет. Диапазон радиоуглеродных «часов» охватывает период от нескольких сотен лет приблизительно до 60 000 лет. Этим методом, в частности, установили, что гробница фараона Джосера в Саккаре (Египет) была сооружена в 2000—350 гг. до н.э., а свиток библейской книги пророка Исаяи, найденный в Палестине, был создан в 40—200 гг. н.э.

Резюме

Обратите внимание на исключительную близость химических свойств лантаноидов и большое разнообразие свойств актиноидов и постарайтесь понять причины этих явлений.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнение реакции неодама с соляной кислотой. В форме какого иона будет находиться неодим в растворе?



2. Дихлориды самария и европия легко получаются при сплавлении трихлоридов с металлами. Напишите уравнения этих реакций. Что будет происходить при растворении дихлоридов в соляной кислоте?

3. Д. И. Менделеев считал, что дополнительная подгруппа VI группы включает Cr, Mo, W и U. Какие есть основания к тому, чтобы причислять уран к этой группе?

Аналитические задания

1. Проанализируйте причины того, что лантаноиды в своих соединениях существуют почти исключительно в степени окисления +3, а актиноиды по разнообразию степеней окисления приближаются к $5d$ -элементам.

2. Сравните отношение к воде гексафторидов урана и серы. Объясните, в чем причина различия реакционной способности этих соединений.

Задачи для самостоятельного решения

1. При растворении в азотной кислоте и UO_2 , и UO_3 дают нитрат уранила(VI). Напишите уравнения этих реакций.

2. На примерах синтеза ядер 110-го и 111-го элементов видно, что слияние ядер сопровождается выделением нейтрона. Допуская, что и другие реакции синтеза ядер идут по этой схеме, определите, ядрами какого элемента следует бомбардировать ядра олова, чтобы получить золото.

3. Исходя из схемы восстановительных потенциалов урана определите продукт растворения урана в концентрированной азотной кислоте и составьте уравнение этой реакции.



Раздел VI

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ





Из всего многообразия химических элементов выделяется один — углерод, который образует громадное количество соединений с водородом. Эти соединения и продукты замещения в них водорода на другие элементы или группы элементов составляют предмет *органической химии*.

С незапамятных времен людям были известны вещества, которые они могли получать только из живых организмов или продуктов их жизнедеятельности: красители, пряности, душистые вещества. Все они в качестве основного элемента содержали углерод. Термин «органическая химия» ввел в науку И. Я. Берцелиус, который в своем учебнике по химии (1827) назвал так раздел, посвященный химии углерода.

Особенностью элемента № 6 является то, что в его атомах число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. Из этого обстоятельства проистекает ряд следствий, важных для понимания причин, определяющих выделение химии углерода в особый раздел химии.

1. Близость по энергии σ_p - и π_p -связей, образуемых элементами второго периода, в частности углеродом, приводит к возможности сосуществования в его соединениях различных по кратности ковалентных связей с участием sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридных состояний атома.

2. Атомы, имеющие только s - и p -валентные орбитали, не могут образовывать двухатомную молекулу с кратностью связи, равной четырем. В результате углерод в простом веществе образует пространственную систему разветвленных связей и при стандартных условиях существует только в виде твердых тел.

3. Электроотрицательность углерода (2,5) близка к середине шкалы, и он не может образовывать ионные или сильнополярные связи с водородом, кислородом, азотом и другими элементами. Образование ионных или атомных кристаллов для соединений углерода не характерно, и в основном они являются молекулярными системами.

4. Малополярные ковалентные связи $C-C$, $C-H$, $C-O$ близки по энергии и в соединениях углерода связи $C-C$ могут сосуществовать со связями $C-H$, $C-O$ и др.

5. У атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации отсутствуют как неподеленные пары, что отличает его от кислорода и азота, так и вакантные орбитали, что отличает его от бора и металлов, и приводит к относительной кинетической инертности таких атомов и соединений.

Большинство органических соединений можно рассматривать как продукты замещения водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов, поэтому многие вопросы можно обсудить на примере углеводородов. Различают предельные, непредельные, циклические и ароматические углеводороды.



Глава 31

УГЛЕВОДОРОДЫ

Изучив материал, изложенный в главе 31, обучающийся должен:

знать

- особенности электронного строения атома углерода, которые позволяют ему образовывать громадное количество химических соединений;
- состав и свойства основных рядов углеводородов: алканов, алкенов, диенов, алкинов, циклоалканов, циклоалкенов, циклоалкинов, ароматических углеводородов;
- наличие изомеров;
- номенклатуру первых членов каждого ряда;
- строение функциональных групп основных классов органических соединений;
- принципы современной номенклатуры органических соединений;

уметь

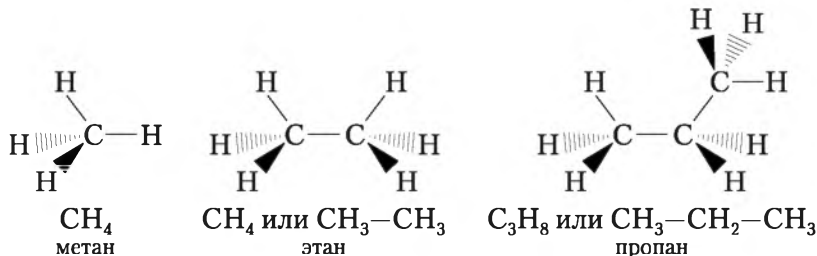
- написать и назвать изомеры, содержащие до 10 атомов углерода, для любого ряда углеводородов;

владеть

- представлениями об естественных источниках углеводородов, их получении и использовании.

31.1. Предельные углеводороды

Предельные углеводороды — их называют *алканы* — имеют в своем составе атомы углерода только в состоянии sp^3 -гибридизации, между атомами углерода осуществляется только одинарная связь, остальные связи идут на взаимодействие с атомами водорода. Молекулы алканов можно представить как последовательность тетраэдров, связанных вершинами (связи C—C) и способных вращаться относительно друг друга вокруг этих связей. Молекулы первых трех представителей алканов могут быть изображены следующим образом:



Обратите внимание на то, что молекула пропана безусловно нелинейна, хотя ее структурная формула $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ записывается в строчку. Так принято для удобства записи, поскольку взаимное расположение тетраэдров в пространстве из-за их вращения вокруг связей C—C всегда неопределенно. Формула следующего углеводорода — бутана — $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



показывает, что усложнение молекул происходит в результате увеличения числа групп $-\text{CH}_2-$, заключенных между двумя группами CH_3 , и общая формула алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Соединения, состав которых отличается на произвольное число групп $-\text{CH}_2-$, называются *гомологами* и все вместе составляют *гомологический ряд*.

Если от молекулы алкана отнять один атом водорода, то оставшаяся частица — *радикал* — будет иметь одну свободную валентность, с помощью которой радикал может быть связан с любой функциональной группой. Название радикала производится из названия соответствующего алкана путем замены окончания *-ан* на *-ил*.

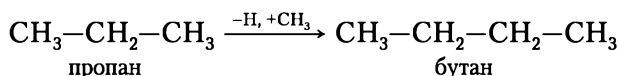
Формулы и названия первых 10 членов гомологического ряда алканов и их радикалов приведены в табл. 31.1.

Таблица 31.1

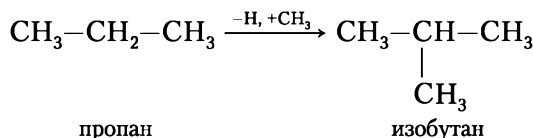
Названия и свойства предельных углеводородов и названия радикалов

Формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Алкан	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Радикал $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Алкил
CH_4	Метан	-182,5	-161,6	CH_3-	Метил
C_2H_6	Этан	-182,8	-88,6	C_2H_5-	Этил
C_3H_8	Пропан	-187,6	-42,1	C_3H_7-	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	-138,3	-0,5	C_4H_9-	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	-129,8	+36,1	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	Пентил
C_6H_{14}	Гексан	-95,3	+68,7	$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	-90,6	+98,5	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	Гептил
C_8H_{18}	Октан	-56,8	+125,7	$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	Октил
C_9H_{20}	Нонан	-53,6	+150,8	$\text{C}_9\text{H}_{19}-$	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	-29,7	+174,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$	Децил

Строение метана, этана и пропана указывается приведенными формулами однозначно, но начиная с бутана, положение атомов углерода в цепи может варьировать. Усложнение молекулы алкана формально можно представить как результат замены одного из атомов водорода на метильный радикал:



Какой бы из шести концевых атомов водорода ни заменить на CH_3 , получится бутан одного и того же строения. Но ведь возможна и другая замена:



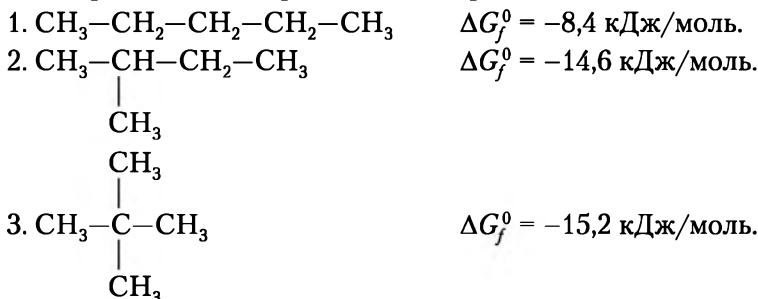
При таком замещении углеродная цепь разветвляется и получается соединение того же состава, но другого строения — *изобутан*.

-
- Соединения одинакового состава, но разного строения называются **изомерами**.
-



Бутан имеет два изомера, пентан — три, и с увеличением числа атомов углерода число изомерных структур быстро растет. Декан $C_{10}H_{22}$ имеет уже 75 изомеров, а эйкозан — $C_{20}H_{42}$ — 336 319.

Как утверждает термодинамика, минимум энтальпии образования должен отвечать только одному изомеру, а все остальные должны самопроизвольно в него превращаться. Например, три изомера пентана имеют следующие энергии Гиббса образования из простых веществ:



Отсюда очевидно, что наиболее устойчив третий изомер и именно в него должны были бы превратиться первые два. Вот тут и сказываются перечисленные выше особенности элемента № 6: энергии связей С—С и С—Н близки, поэтому ΔG^0 всех трех изомеров различаются очень мало; атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации кинетически инертны, и активационные барьеры высоки. В результате энергетический выигрыш крайне невелик, а кинетические трудности — значительны, поэтому, как правило, изомеры органических соединений при стандартных условиях не переходят друг в друга.

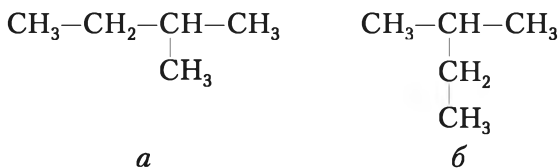
На этих трех простых примерах можно обсудить процедуру составления названий органических соединений по правилам ИЮПАК.

- Изомеры с неразветвленной углеродной цепью называются **нормальными углеводородами**.

Первый изомер — нормальный пентан, или *n*-пентан. Второй изомер называется 2-метилбутан, а третий — 2,2-диметилпропан.

Процедура составления названий следующая.

1. Выделяют наиболее длинную углеродную цепь и приписывают ей название нормального углеводорода.
2. Определяют заместители — радикалы или другие функциональные группы, присоединенные к этой цепи.
3. Нумеруют атомы углерода основной цепи, причем начинают нумерацию со стороны ближайшего к концу заместителя. Например, для изомера 2, кроме приведенной выше, можно написать еще две формулы:



Для формулы (*a*) название должно быть составлено так: в основной цепи четыре атома углерода, значит, это бутан. Заместитель — метильный ра-



дикал, который присоединен к третьему слева или ко второму справа атому углерода. Нумерацию надо начинать с того конца, к которому ближе заместитель, в данном случае — справа. Записываем название: 2-метилбутан. Для формулы (б), казалось бы, подойдет название 2-этилпропан, но это не так, поскольку наиболее длинная цепь содержит не три, а четыре атома углерода и заместителем является не этил, а метил.

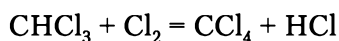
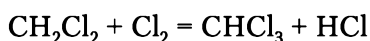
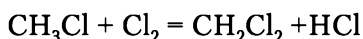
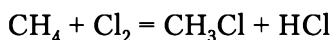
Формула изомера 3 показывает, что к одному атому углерода присоединено четыре метильных радикала. Хотя молекула совершенно симметрична, выделим наиболее длинную цепь, которая в любом варианте содержит не четыре, а три атома углерода, значит, это пропан, в котором к среднему атому присоединено два метильных радикала. Тогда название этого углеводорода — 2,2-диметилпропан.

На примере трех изомеров пентана видна неравноценность атомов углерода, которые различаются по числу связей С—С. В изомере 1 два вида атомов углерода: первичные, образующие только одну связь С—С — это концевые атомы, и вторичные, образующие две связи С—С (атомы, расположенные в середине молекулы в группах —CH₂—). В изомере 2 появляется третичный, а в изомере 3 — четвертичный атом углерода.

31.2. Свойства предельных углеводородов

Температуры плавления и кипения *n*-алканов приведены в табл. 31.1. Как видно, по мере увеличения длины цепи обе температуры монотонно растут. Первые четыре углеводорода при стандартных условиях — газы, следующие (до C₁₆H₃₄) — жидкости с плотностями от 0,63 до 0,76 г/мл. Далее идут твердые соединения. Все алканы — неполярные вещества, практически нерастворимые в воде.

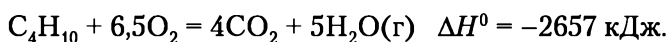
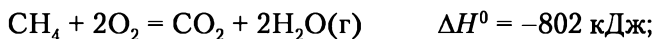
Химические свойства алканов определяются тем, что углерод в них насыщен и валентно, и координационно, поэтому реакции присоединения для алканов невозможны. Химические превращения алканов связаны в основном с замещением атомов водорода на другие функциональные группы. Одной из наиболее характерных реакций является замещение водорода на галоген. Например, при освещении смеси метана с хлором идет последовательное замещение водорода на хлор:



Аналогично идут реакции с бромом. Реакции со свободным фтором часто протекают со взрывом. Все они идут по цепному механизму с участием свободных радикалов (см. параграф 11.4). Наиболее легко в реакцию обмена вступает атом водорода, присоединенный к третичному (наименее гидрогенизированному) атому углерода.

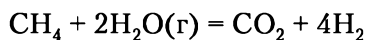
При стандартных и близких к ним условиях алканы не окисляются водными растворами даже таких сильных окислителей, как KMnO₄ или K₂Cr₂O₇, но при нагревании их смесей с воздухом все алканы легко и с большим выделением теплоты сгорают до воды и углекислого газа. Например:





Именно эти реакции определяют главное направление использования алканов: метан является основным компонентом бытового газа, бутан в смеси с пропаном — бытовой баллонный газ. Более тяжелые жидкие алканы — основные компоненты моторного топлива — бензина, керосина, дизельного топлива.

Природными источниками алканов являются месторождения нефти и газа. Природный газ (метан) перерабатывается в водород (конверсия метана):



Углекислый газ отмывают водой и получают достаточно дешевый водород для синтеза аммиака и для использования в органическом синтезе.

Природная нефть представляет собой смесь углеводородов, состав которой сильно зависит от ее происхождения. Для получения конкретных продуктов нефть подвергается переработке на нефтеперерабатывающих заводах.

Нефтепродукты разделяются по температурам кипения на:

а) бензины (40—180°C) — углеводороды C_5H_{12} — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, которые затем делятся на петролейный эфир, авиационный бензин и автомобильный бензин;

б) керосины (180—270°C) — углеводороды $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$;

в) соляровые масла (270—360°C) — углеводороды $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, которые делятся на дизельное топливо и легкие смазочные масла;

г) мазут, который составляет до 50% исходной нефти и либо используется как топливо, либо перерабатывается на смазочные масла, вазелин, парафин.

Переработка нефти обычно включает *крекинг* (от англ. *cracking* — расщепление) — термическое разложение тяжелых углеводородов на более легкие, и *риформинг* — каталитическую изомеризацию с целью получения изоалканов — наиболее ценных компонентов бензина.

При сжатии бензино-воздушной смеси в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания может происходить *детонация* — взрывная реакция горения, которая ухудшает работу двигателя и приводит к его порче. Легче всего детонируют наименее устойчивые *n*-алканы (см. выше ΔG^0 образования изомеров пентана). Способность бензина к детонации характеризуется *октановым числом*, которое для *n*-гексана принято равным нулю, а для изооктана (2,2,4-триметилпентана) равным 100. Чем больше октановое число бензина, тем при большей степени сжатия может работать двигатель, тем больше его мощность и КПД. С помощью риформинга получают бензины с октановым числом 92—98.

31.3. Непредельные углеводороды

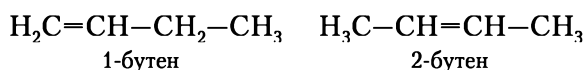
Непредельные углеводороды делятся на алкены, диены и алкины. В непредельных углеводородах имеются атомы углерода в состоянии *sp*²- или *sp*-гибридизации. Электроны, не участвующие в гибридизации, взаимодействуя между собой, увеличивают порядок связи между атомами углерода до двух ($\text{C}=\text{C}$) или до трех ($\text{C}\equiv\text{C}$), образуя дополнительные π -связи.



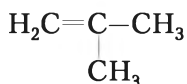
За счет разрыва этих связей молекулы непредельных углеводородов могут соединяться между собой или присоединять дополнительно какие-либо частицы, в частности атомы водорода, переходя в алканы. Многие из этих веществ используются в промышленности как сырье для получения синтетических органических соединений: спиртов, кислот, каучука и других полимерных материалов, и др.

Алкены. Углеводороды, имеющие в цепи одну связь $C=C$, называются *алкенами*, их общая формула C_nH_{2n} . По международной номенклатуре названия алкенов производятся от названий алканов заменой окончания *-ан* на *-ен*, но для первых членов ряда часто используются тривиальные названия — этилен, пропилен, бутилен.

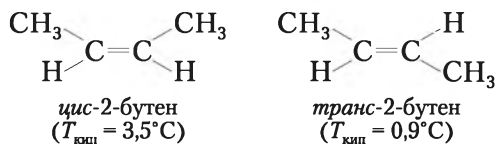
Простейшим представителем алкенов является этен — C_2H_4 или $H_2C=CH_2$. При написании формул углеводородов радикалы обычно записывают, начиная с углерода: $CH_2=CH_2$. Пропен имеет формулу $CH_2=CH-CH_3$, и у него, как и у пропана, один изомер. Но у бутена не два изомера, как у бутана, а четыре. Два из них различаются положением двойной связи, которое указывается цифрой:



Цифра показывает положение в цепи первого из кратно связанных атомов углерода. Третий изомер возникает из-за разветвления цепи, это метилпропен:



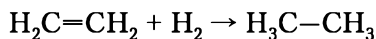
Появление четвертого изомера связано с возникновением нового типа изомерии, обусловленного свойствами кратно связанных атомов углерода: sp^2 -гибридные орбитали образуют плоскую треугольную систему, причем π -связь может существовать только тогда, когда оба треугольника расположены в одной плоскости. В результате вся группа связей $\diagup C=C \diagdown$ оказывается жесткой плоской системой. Именно поэтому для 2-бутена могут существовать два изомера, различающиеся взаимным расположением заместителей на плоскости:



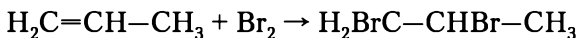
Поскольку вращение фрагментов друг относительно друга вокруг двойной связи невозможно, изомеры существуют как самостоятельные соединения.

По физическим свойствам алкены и алканы достаточно близки, но их химические свойства различаются очень сильно, что связано с меньшей прочностью π -связи (233 кДж/моль) атомов углерода по сравнению с σ -связью (365 кДж/моль). Разрыв π -связи происходит относительно легко, и алкены значительно более реакционноспособны, чем алканы, причем наиболее характерны для них реакции присоединения, важнейшие из которых следующие.

Гидрирование. В присутствии катализаторов (металлы платиновой группы) алкены легко присоединяют водород, переходя в алканы (см. параграф 29.4). Например:

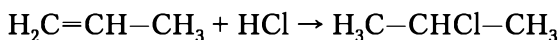


Галогенирование. Алкены легко реагируют с галогенами. В смеси со фтором они воспламеняются, с хлором и бромом реакция идет быстро и спокойно, с иодом — медленно на прямом солнечном свете. При пропускании алкена через бромную воду она обесцвечивается, например, в случае пропена за счет реакции, в ходе которой расходуется бром, а из пропена образуется 1,2-дибромпропан:



Очевидно, что при бромировании алкена бром (как и любой другой галоген) будет присоединяться к соседним атомам углерода, образуя дибромиды (в общем случае — дигалогениды).

Гидрогалогенирование. Алкены легко реагируют не только с галогенами, но и с галогеноводородами, причем наиболее легко реагирует иодоводород. Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит обычно в соответствии с *правилом Марковникова*: водород присоединяется к наиболее гидrogenезированному атому углерода. Например, при реакции пропена с хлороводородом образуется почти исключительно 2-хлорпропан:



Алкены легко окисляются водным раствором KMnO_4 , который при этом обесцвечивается, что служит качественной реакцией на непредельные углеводороды.

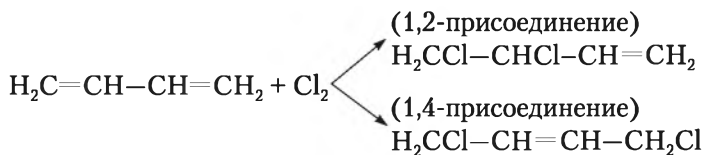
Важным свойством алкенов является способность их молекул реагировать друг с другом, образуя полимерные структуры (см. параграф 35.1).

Диены. Углеводороды, в молекулах которых имеется две двойных связи, называются *диенами*. Двойные связи могут примыкать к одному углеродному атому: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ — пропадиен и его производные, к соседним атомам: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — 1,3-бутадиен и его производные, или могут быть разделены произвольным числом CH_2 -групп.

Наиболее интересные свойства и большое практическое значение имеют углеводороды с *сопряженными* — чередующимися — двойными связями — производные 1,3-бутадиена, который в промышленности иногда называют *дивинилом*.

В 1,3-бутадиене все четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, и несмотря на формальную разницу в обозначении связей: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, в действительности в молекуле образуется единая система π -связей и все три связи почти одинаковы. Эта особенность строения диенов приводит к тому, что они способны присоединять различные вещества не только по одной из двойных связей — в 1,2-положение, но и к крайним атомам сопряженной системы — в 1,4-положение. Двойная связь при этом перемещается в середину сопряженной системы:



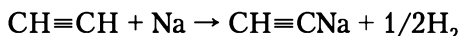


Практически важной является реакция полимеризации 1,3-бутадиена и его гомолога 2-метил-1,3-бутадиена (техническое название — *изопрен*), при которой взаимодействие молекул идет по типу 1,4-присоединения. Продуктами такой полимеризации являются искусственные каучуки (см. параграф 35.1).

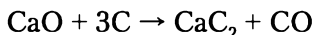
Алкины. Углеводороды, имеющие в цепи одну связь $\text{C}\equiv\text{C}$, называются *алкины*, их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В этих углеводородах два атома углерода, соединенные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Названия алкинов производят от названий алканов заменой окончания *-ан* на *-ин*, хотя первый член ряда $\text{CH}\equiv\text{CH}$ обычно называют не этин, а *ацетилен*, и остальные углеводороды рассматривают как замещенные ацетилены. Так, пропин $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ называют метилацетилен, а 2-пентин — $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — метилэтилацетилен.

Химические свойства алкинов подобны свойствам алкенов, но реакции с ними протекают, как правило, медленнее, чем с алкенами. Алкины присоединяют галогены и галогеноводороды, гидрируются до алкенов и алканов, окисляются бромной водой или раствором перманганата калия.

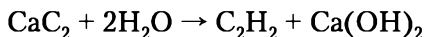
Увеличение электронной плотности на связи $\text{C}\equiv\text{C}$ приводит к некоторому ее уменьшению на связи $\text{C}-\text{H}$, на водороде возникает положительный заряд, связь поляризуется, и в результате ацетилен обладает некоторыми кислотными свойствами, в частности образует соединения с металлами — *ацетилениды*. Например, при 150°C ацетилен непосредственно реагирует с натрием, образуя ацетиленид натрия:



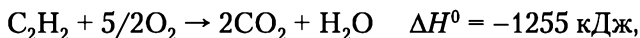
Ацетилениды тяжелых металлов (серебра, меди) чрезвычайно взрывчаты, а ацетиленид кальция (карбид кальция) производится в промышленных масштабах по реакции



и применяется для получения ацетилена:



На воздухе ацетилен горит сильно коптящим пламенем, так как часть углерода не успевает окислиться. В смеси с кислородом происходит полное окисление, сопровождающееся большим выделением теплоты:



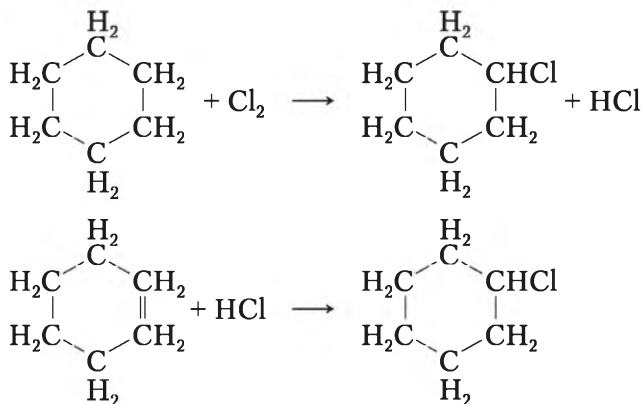
поэтому температура ацетилено-кислородного пламени превышает 3000°C . Такое пламя, получаемое в специальных горелках, широко используется для резки и сварки металлов.

31.4. Циклические углеводороды

Вращение тетраэдрических фрагментов $-\text{CH}_2-$ относительно друг друга может привести к тому, что молекула сворачивается в кольцо, которое может быть замкнуто. Циклы могут состоять только из групп $-\text{CH}_2-$, тогда это *циклоалканы*, включать двойную или тройную связь — *циклоалкены* и *циклоалкины*. При замыкании цикла теряется два атома водорода, поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} , т.е. они изомерны алкенам, а циклоалкены — алкинам.

Углы между $\text{C}-\text{C}$ связями в n -алканах составляют $109^\circ 28'$, и понятно, что в циклических структурах углы не должны сильно отличаться от этого значения. Ближе всего к этому значению они в пяти- и шестичленных циклах, поэтому такие структуры наиболее распространены, например циклогексан C_6H_{12} является одним из наиболее часто используемых инертных растворителей (см. параграф 7.3). В трех- и четырехчленных циклах углы существенно меньше, такие молекулы излишне напряжены, поэтому при многих реакциях циклы раскрываются, переходя в линейные структуры. Начиная с циклогексана, циклы становятся неплоскими, и это снимает напряжение структур.

Химические свойства циклических углеводородов с пятью и более атомами в цикле подобны свойствам соответствующих нормальных углеводородов, причем многие реакции идут без разрыва цикла. Например:



В многочленных циклах может находиться несколько двойных или тройных или и тех и других связей.

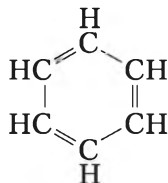
31.5. Ароматические углеводороды

Название «ароматические» дано этим углеводородам потому, что многие из них имеют характерный запах, и еще потому, что выделяли их первоначально из пахучих веществ. В простейших — незамещенных — ароматических углеводородах все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и образуют плоскую систему σ -связей, а не участвующие в гибридизации p -орбитали и находящиеся на них электроны образуют систему π -связей, расположенную по обе стороны от плоскости. Такая совокупность связей реализуется в графите (см. рис. 24.1), и ароматические углеводороды представляют собой как бы «кусочки» графитной сетки, в которых разорванные



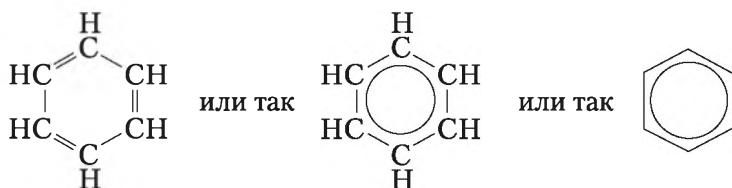
связи соединены с атомами водорода. Простейшим представителем ароматических углеводородов является 1,3,5-циклогексен или, как его обычно называют, *бензол*.

Строение бензола, простейшая формула которого CH , а молекулярная C_6H_6 , долгое время оставалось загадкой для химиков. Химические свойства бензола свидетельствуют о том, что при явной ненасыщенности связей он не склонен к реакциям присоединения, группировка из шести атомов углерода в реакциях обычно сохраняется, и все атомы углерода в ней равноценны. Первым удовлетворительную структуру молекулы бензола предложил А. Кекуле. Он представил ее как циклическую систему с чередующимися одинарными и двойными связями:

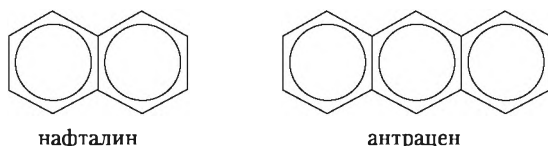


В настоящее время многими методами доказано, что все связи в бензольном кольце совершенно одинаковы, а система π -связей охватывает все кольцо.

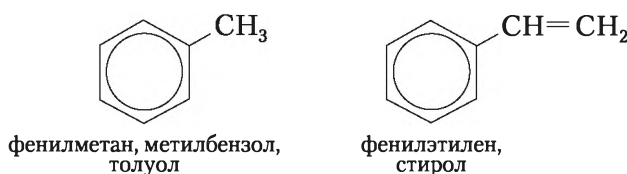
Молекулу бензола изображают либо как шестиугольник с группами CH в вершинах и чередующимися одинарными и двойными связями, либо π -систему обозначают кружком, либо, чаще всего, изображают кольцо и указывают только заместители.



Помимо бензола существуют многоядерные ароматические углеводороды, например:

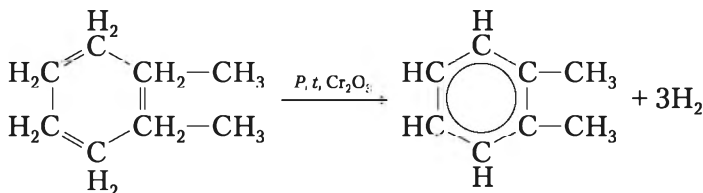


Замещение одного или нескольких атомов водорода в бензольном кольце на другие углеводородные радикалы приводит к образованию многочисленных соединений ароматического ряда. Радикал бензола C_6H_5 — называется *фенил*:



Ароматические углеводороды выделяют из летучих продуктов, получающихся при коксовании каменного угля. В промышленности их получают при каталитическом риформинге легких фракций нефти.

Многие алканы при каталитическом дегидрировании под давлением и при нагревании превращаются в ароматические углеводороды:



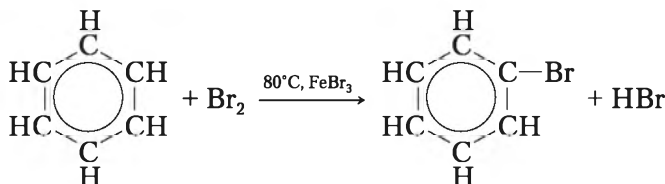
В этой реакции *n*-октан превращается, в частности, в диметилбензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ или ксилол. Два заместителя в бензольном ядре могут располагаться тремя способами: рядом, у соседних атомов углерода, через один атом или через два, напротив друг друга. Поэтому дизамещенные бензола существуют в трех изомерных формах, в нашем примере: 1,2-диметилбензол или *орто*-ксилол (*о*-ксилол), 1,3-диметилбензол или *мета*-ксилол (*м*-ксилол), 1,4-диметилбензол или *пара*-ксилол (*п*-ксилол).

Бензол, его гомологи, другие ароматические углеводороды широко используются при синтезе лекарств, красителей, пахучих и взрывчатых веществ.

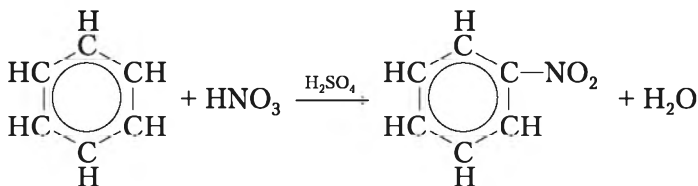
Бензол — бесцветная жидкость, кристаллизующаяся при $5,5^\circ\text{C}$ и кипящая при 80°C . Бензол огнеопасен и токсичен — это сильный канцероген, вызывающий лейкемию. На воздухе он легко загорается и горит сильно коптящим пламенем.

Химические свойства ароматических углеводородов связаны с повышенной устойчивостью бензольного кольца. Ароматические углеводороды больше склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Например, бензол не обесцвечивает бромную воду. В отличие от типично непредельных структур бензольное кольцо гораздо более устойчиво к окислению — на холоду бензол не окисляется раствором перманганата калия.

При небольшом нагревании и в присутствии катализатора — тригалогенида железа — жидкий бензол легко реагирует с хлором и бромом:



При действии на бензол смеси азотной и серной кислот происходит нитрование — замещение атома водорода нитрогруппой ($-\text{NO}_2$) с образованием нитробензола:



В целом, по своей реакционной способности ароматические углеводороды занимают промежуточное положение между алканами и алкенами.

Таким образом, всего два элемента — углерод и водород — образуют громадное количество соединений — углеводородов, каждое из которых может быть родоначальником большого числа производных, получаемых заменой атомов водорода на другие функциональные группы.

Наиболее важные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в табл. 31.2.

Приведенные классы, конечно, не исчерпывают всего многообразия органических соединений.

Таблица 31.2

Важнейшие функциональные группы и соответствующие им классы соединений

Класс	Функциональная группа	Примеры
Углеводороды	$R-H$	CH_3-H , C_6H_5-H , $CH_2=CH-H$
Галогенопроизводные	$R-X$	C_2H_5-Cl , C_6H_5-F , CBr_4 , CF_2Cl_2
Спирты	$R-OH$	C_2H_5-OH , $C_4H_8(OH)_2$
Простые эфиры	$R-O-R$	CH_3-O-CH_3 , $C_2H_5-O-CH_3$
Альдегиды	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$, $C_3H_7-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$
Кетоны	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$, $C_4H_9-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
Карбоновые кислоты	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$, $HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
Сложные эфиры	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-C_3H_7$, $C_2H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-C_6H_5$
Амины	$R-NH_2$ $R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R$ $R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R$	$C_2H_5-NH_2$, $C_6H_5-NH_2$ $CH_3-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-C_2H_5$, $CH_3-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-C_6H_5$ $CH_3-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-CH_3$, $C_2H_5-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-C_6H_5$
Нитросоединения	$R-NO_2$	CH_3-NO_2 , $C_6H_5(NO_2)_3$

Резюме

У элемента № 6 число электронов строго равно числу валентных АО. Необходимо разбираться в тех следствиях, которые из этого проистекают, ибо они определяют разнообразие соединений углерода. Очень важно, что изображаемая в книге в строчку углеродная цепь на самом деле не линейна. Формально большинство органических соединений можно представить как результат замены атома (или нескольких атомов) водорода в углеводороде на различные функциональные группы. Вам придется запомнить на-



звания углеводородов и функциональных групп и понять, как получаются изомеры, иначе следующие главы будут вам непонятны и неинтересны.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит основное различие химических свойств алканов и алкенов?
2. Углеродный скелет циклогексана плоский или нет?
3. Перечислите особенности связей, которые определяют возможность полимеризации диенов.

Аналитические задания

1. Выберите соединения, являющиеся гомологами: пентан, гексан, метан, циклогексан, этан.
2. Объясните, почему бензол, являясь ненасыщенным соединением, не склонен к реакциям присоединения.

Задачи для самостоятельного решения

1. Изобразите структурные формулы всех изомеров для каждого из углеводородов, содержащих пять атомов углерода: алкана, алкена, алкина, диена, циклоалкана, циклоалкена, циклоалкина. Назовите все эти изомеры.
2. Определите тип атомов углерода (первичный, вторичный и т.д.) в молекуле 2,2,4-триметилпентана.
3. Изобразите формулу *o*-диметилбензола.
4. Изобразите структурные формулы всех ароматических углеводородов состава C_9H_{12} . Приведите их названия.



Глава 32

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Изучив материал, изложенный в главе 32, обучающийся должен:

знать

- изомерию и номенклатуру органических галогенопроизводных;
- методы их синтеза и основные реакции;

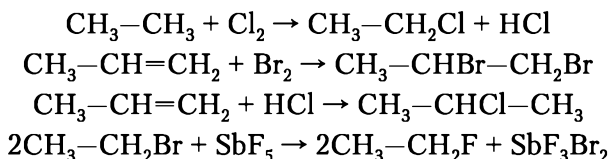
уметь

- написать и назвать изомеры, содержащие до 10 атомов углерода, для любого ряда галогенопроизводных;
- объяснить исключительную кинетическую инертность тетрагалогенидов метана и других полностью галогенированных производных;

владеть

- представлениями о путях использования органических галогенопроизводных.
-

Атомы водорода в углеводородах могут быть частично или даже полностью замещены атомами галогенов. Галогенопроизводные получают, действуя на углеводороды галогенами, галогеноводородами или неорганическими галогенидами. Вот примеры некоторых реакций:

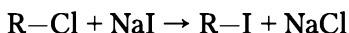


Изомерия галогенопроизводных обусловлена изомерией исходных углеводородов и положением галогена в цепи.

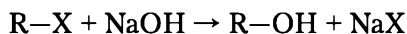
Номенклатура галогенопроизводных строится исходя из названия соответствующего углеводорода с указанием галогена и места его присоединения. В приведенных реакциях получают: хлорэтан, 1,2-дибромпропан, 2-хлорпропан, фторэтан.

Химические свойства определяются прежде всего высокой электроотрицательностью галогенов, а следовательно, и высокой полярностью связи C—X. Поэтому моногалогенопроизводные — один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. Из многих характерных реакций, укажем три.

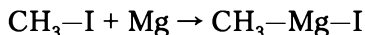
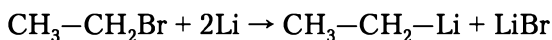
1. Замещение галогенов:



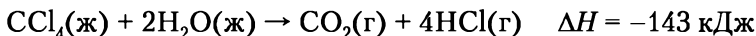
2. Гидролиз. При действии водных растворов щелочей галогенопроизводные подвергаются гидролизу с образованием спиртов:



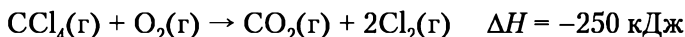
3. Взаимодействие с металлами. Это наиболее важный метод получения металлоорганических соединений, которые затем широко используются в органическом синтезе (в частности, для получения спиртов):



Многие полигалогенопроизводные находят широкое практическое применение. Тетрахлорметан — четыреххлористый углерод — жидкость, используемая как растворитель. В воде CCl_4 не растворяется и с ней практически не реагирует. На примере этого соединения хорошо видно, как на его реакционной способности сказывается валентная и координационная насыщенность углерода. Так, хотя тепловой эффект реакции гидролиза четыреххлористого углерода



почти вдвое превышает теплоту взаимодействия SO_3 с водой (-89 кДж), гидролиз CCl_4 практически не идет даже при кипячении его смеси с водой. Теплота сгорания CCl_4 по реакции



даже больше, чем теплота сгорания водорода ($\Delta H_{f298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -242 \text{ кДж/моль}$), однако четыреххлористый углерод не только не горит, но используется в специальных огнетушителях — столь велика кинетическая инертность этого соединения.

Как растворители используются 1,2-дихлорэтан — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и трихлорметан CHCl_3 — *хлороформ*, который долгое время применялся в медицине в качестве анестезирующего вещества при наркозе. Фторхлорпроизводные, в частности CF_2Cl_2 и CFCl_3 , под названием *хладоны* или *фреоны*, применяются в холодильных установках, домашних холодильниках и как пропелленты в аэрозольных упаковках (см. параграф 39.3). Важным синтетическим полимером, обладающим очень высокой химической инертностью, является фторопласт (*тефлон*), получаемый полимеризацией тетрафторэтилена C_2F_4 (см. параграф 35.1). Многие ароматические полигалогенопроизводные применяются для борьбы с вредителями и болезнями растений.

Резюме

Галогенопроизводные углеводородов получают относительно легко, многие из них весьма реакционноспособны и широко используются в процессах многотоннажных органических синтезов.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Изобразите формулу *n*-хлорбромбензола.
2. Объясните причины высокой инертности тетрахлорметана.
3. Как вы считаете, какое из двух соединений — тетрафторметан или тетраiodметан — обладает большей реакционной способностью?



Аналитические задания

1. Этан образует хлорпроизводные от моно- до гексахлорэтана. Изобразите графически, как будет меняться число изомеров каждого хлорпроизводного в зависимости от числа атомов хлора в молекуле.
2. Пропилен легко присоединяет хлор по двойной связи, образуя дихлорпропан. Предложите способ получения монохлорпропана.

Задачи для самостоятельного решения

1. Изобразите структурные формулы всех изомеров состава C_4H_9Cl и $C_5H_{11}Cl$. Приведите их названия.
2. Изобразите структурные формулы всех изомеров трихлорбензола. Приведите их названия.
3. Напишите уравнения реакций с раствором щелочи для всех изомеров состава C_4H_9Cl и $C_5H_{11}Cl$.



Глава 33

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив материал, изложенный в главе 33, обучающийся должен:

знать

- изомерию, номенклатуру, реакционную способность кислородсодержащих органических соединений: спиртов, эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, углеводов;

- правило Марковникова;

уметь

- написать формулы основных изомеров и назвать их;

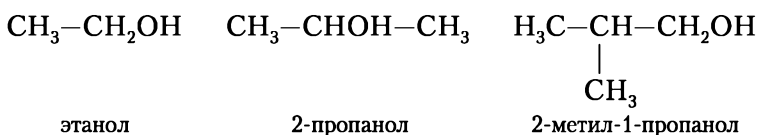
- записать наиболее характерные реакции функциональных групп;

владеть

- представлениями о путях синтеза и применения кислородсодержащих органических соединений.

33.1. Спирты и фенолы

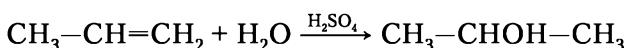
Спиртами называются соединения $R-OH$, которые можно рассматривать как продукты замещения атома водорода в воде на углеводородные радикалы. Изомерия спиртов обусловлена изомерией радикалов и положением OH -группы. В зависимости от того, к какому атому углерода присоединен гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. Название спирта составляется из названия углеводорода и суффикса *-ол* с указанием номера атома углерода, к которому присоединен гидроксил. Например:



Низшие спирты являются хорошими растворителями, с водой дают непрерывный ряд растворов, подобно воде образуют водородные связи, как и вода, проявляют амфотерные свойства.

Получают спирты различными методами, в частности гидролизом галогенопроизводных, о чем говорилось выше, или гидратацией алкенов.

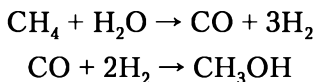
Например, пропилен взаимодействует с водой в присутствии серной кислоты с образованием спирта:



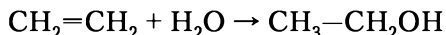
Присоединение воды, подобно присоединению галогеноводорода, идет по **правилу Марковникова** — водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.



В промышленности метанол синтезируют из газа, получаемого каталитической конверсией метана («синтез-газ»):

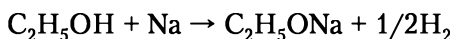


а этанол — прямой гидратацией этилена:



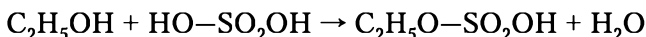
Эта реакция идет в присутствии катализатора (нанесенная на кварц фосфорная кислота) при температуре 300–350°C и давлении ~10 МПа.

Химические свойства спиртов определяются прежде всего наличием гидроксильной группы —ОН. Реакции проходят с разрывом одной из связей: или СО—Н, или С—ОН. Так, спирты реагируют со щелочными металлами, образуя алкоголяты:

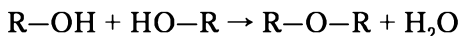


причем кислотные свойства убывают от первичных к третичным спиртам.

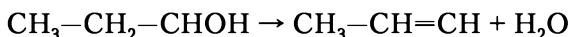
С кислотами спирты реагируют с образованием сложных эфиров:



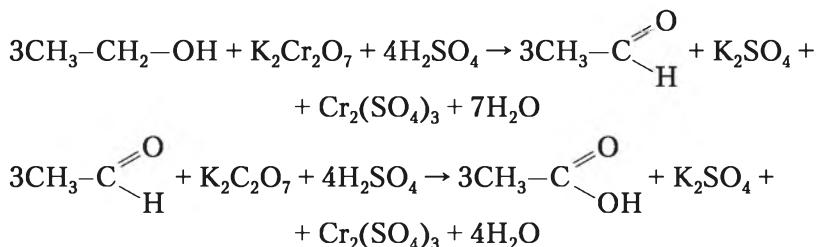
Однако при действии на спирты концентрированных кислот, играющих роль водоотнимающих средств (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.), происходит отщепление воды. В обычных условиях идет межмолекулярная дегидратация, приводящая к образованию простых эфиров:



При нагревании же происходит внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов. Например:

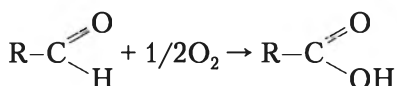
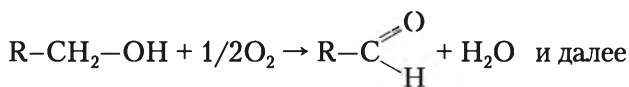


Важными промышленными процессами являются реакции окисления и дегидрирования спиртов. В водных растворах спирты окисляются дихроматом или перманганатом калия, причем первичные спирты окисляются легко и быстро, а третичные очень трудно. Первоначальными продуктами окисления первичных спиртов являются альдегиды, вторичных — кетоны, но при избытке окислителя и те и другие окисляются до кислот (см. параграф 33.3). Например:

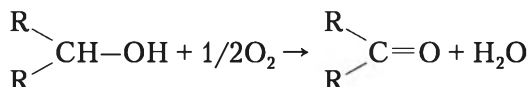


Кислородом воздуха при нагревании спирты каталитически окисляются до кислот:

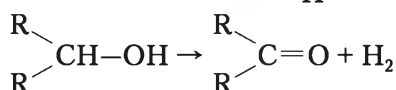
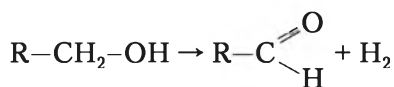




Вторичные спирты — до кетонов:



Пропускание нагретых паров спиртов над металлическими катализаторами (Cu, Ni, Pt и др.) в отсутствие кислорода ведет к дегидрированию спиртов:



Эти процессы используются для получения альдегидов и кетонов.

Простейшие спирты — метанол CH_3OH и этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — широко применяются в промышленности и в органическом синтезе. Метанол или метиловый спирт — бесцветная, подвижная, легко кипящая (64°C) жидкость. Долгое время метанол получали из продуктов сухой перегонки древесины, поэтому его еще называют *древесный спирт*. Метанол сильный яд, но несмотря на это, он широко используется для производства формальдегида, многих красителей, душистых веществ, лекарственных препаратов. В лакокрасочной промышленности он применяется как хороший растворитель.

Этанол или этиловый спирт ($t_{\text{кип}} = 78,3^\circ\text{C}$) получается при брожении сахаристых веществ в виноделии, отсюда его название *винный спирт*. По объему производства этанол занимает первое место среди органических продуктов. Он в больших количествах потребляется в процессе получения синтетических каучуков (синтез бутадиена), диэтилового эфира, многих сложных эфиров, являющихся душистыми веществами, широко используется в парфюмерии, медицине, лакокрасочной, ликероводочной промышленности.

Пропанол, бутанол и их сложные эфиры используются как растворители лаков и смол.

Существуют спирты, содержащие две, три и более гидроксильных групп. Спирты с двумя гидроксильными — диолы или двухатомные спирты — обычно называются *гликоли*.

Низшие гликоли — вязкие жидкости с высокими температурами кипения, что связано с увеличением числа водородных связей по сравнению с одноатомными спиртами. Химические свойства гликолей во многом аналогичны свойствам спиртов. Простейший представитель гликолей — этандиол, этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — вязкая бесцветная, сладкая на вкус жидкость с $t_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}$. С водой этиленгликоль смешивается во всех отношениях, образуя низкозамерзающие смеси, и его с успехом применяют

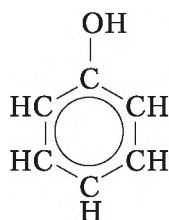


для приготовления *антифризов* — жидкостей с низкими температурами замерзания. Например, водный раствор, содержащий 60% этиленгликоля, замерзает только при -49°C . Сложные эфиры этиленгликоля с двухосновными органическими кислотами используются как материалы для получения синтетических волокон.

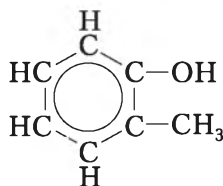
Наиболее важным представителем трехатомных спиртов — триолов является 1,2,3-пропантриол $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, известный под названием *глицерин*. Это вязкая бесцветная, сладкая на вкус жидкость, кипящая с частичным разложением при 290°C . С водой глицерин, как и этиленгликоль, смешивается во всех отношениях. Глицерин в больших количествах потребляется в пищевой, ликероводочной, текстильной промышленности. Из его производных наибольшее значение имеют сложные эфиры, природные — жиры и масла, и синтетические — взрывчатые вещества, лаки, пластмассы.

Существуют спирты, содержащие ароматические кольца, например 2-фенилэтанол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, но соединения, в которых гидроксил связан непосредственно с ароматическим ядром, по своим свойствам существенно отличаются от спиртов.

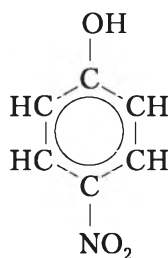
Фенолы. Подобно тому, как ароматические углеводороды отличаются от неароматических, так и спирты, содержащие ароматические радикалы, отличаются от других. Их называют фенолы. Приведем некоторые примеры фенолов:



фенол



орто-метилфенол



пара-нитрофенол

Фенолы — как правило, твердые вещества с характерным запахом, плохо растворимые в воде. Они ядовиты, а при попадании на кожу вызывают ожоги. Некоторые из них являются хорошими антисептиками.

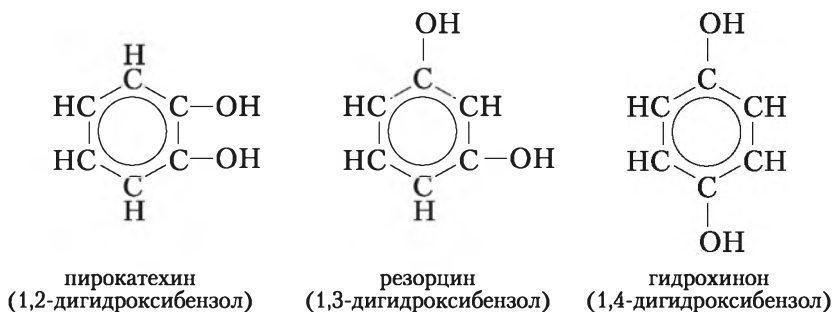
Кислотные свойства фенолов выражены гораздо сильнее, чем у спиртов. Константы диссоциации K_a спиртов меньше, чем у воды ($1,8 \cdot 10^{-16}$), тогда как у фенолов — существенно больше (фенол — $1,3 \cdot 10^{-10}$, *n*-нитрофенол — $6,5 \cdot 10^{-8}$, 2,4,6-тринитрофенол — пикриновая кислота — $4,2 \cdot 10^{-1}$). Последняя величина превышает K_a таких кислот, как HBrO_3 ($2 \cdot 10^{-1}$) или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($2,5 \cdot 10^{-1}$).

В феноле *p*-орбиталь кислорода включается в π -систему бензольного кольца, что приводит к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода и, как следствие этого, к увеличению положительного заряда на атоме водорода. Смещения электронной плотности усиливаются, если в ядро включаются электронно-акцепторные заместители, например нитрогруппа.

Получают фенол из каменноугольной смолы, а также синтетическими методами. При обычных условиях фенол — бесцветное кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} = 43^{\circ}\text{C}$), на воздухе он окисляется.

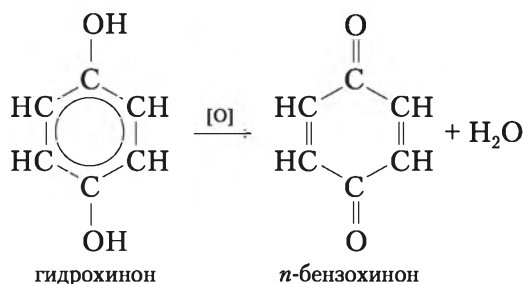
В отличие от простейших спиртов, которые смешиваются с водой во всех отношениях, фенол в воде при комнатной температуре растворим мало ($\approx 8\%$), но при нагревании растворимость возрастает, и выше 70°C фенол растворим неограниченно. Раствор имеет отчетливо кислые свойства, легко реагирует с раствором щелочи с образованием фенолята, и в обиходе называется *карболовой кислотой* (*карболкой*). В отличие от спиртов фенол не взаимодействует с галогеноводородами, с трудом дает сложные эфиры. Фенол применяется в больших количествах для получения пластмасс (бакелиты), красителей, лекарств (салициловая кислота), взрывчатых веществ (пикриновая кислота). Является хорошим антисептиком.

Подобно спиртам, существуют двух-, трех- и многоатомные фенолы. Имеется три изомерных двухатомных фенола, для которых обычно применяются тривиальные названия:



Это твердые вещества, которые хорошо растворимы в воде и имеют более выраженные кислотные свойства, чем фенол. В химическом отношении они во многом повторяют свойства одноатомных фенолов.

Применяются двухатомные фенолы при синтезах лекарств и красителей. Все они являются сильными восстановителями и используются в фотографических проявителях и как антиоксиданты. Продуктами окисления пирокатехина и гидрохинона являются *хиноны*. Например:



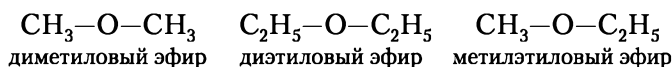
Трехатомные фенолы — еще более сильные восстановители. 1,2,3-Бензентриол — *пирогаллол* — используется для количественного определения кислорода в воздухе и других газах.

33.2. Простые эфиры

Простые эфиры можно рассматривать как продукты замещения обоих атомов водорода воды на органические радикалы. Изомерия эфиров обусловлена изомерией радикалов, хотя в целом все простые эфиры изомерны

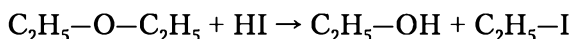


спиртам. Радикалы могут быть одинаковыми или разными, что отражается в названиях эфиров:



В отличие от спиртов в эфирах нет подвижного атома водорода и в них не могут образовываться водородные связи. Как следствие этого, большинство эфиров — легкокипящие жидкости. Отсутствие в эфирах водородных связей приводит к тому, что их температуры кипения существенно ниже, чем изомерных спиртов. Например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ кипит при $78,3^\circ\text{C}$, а изомерный ему диметиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ — при -24°C .

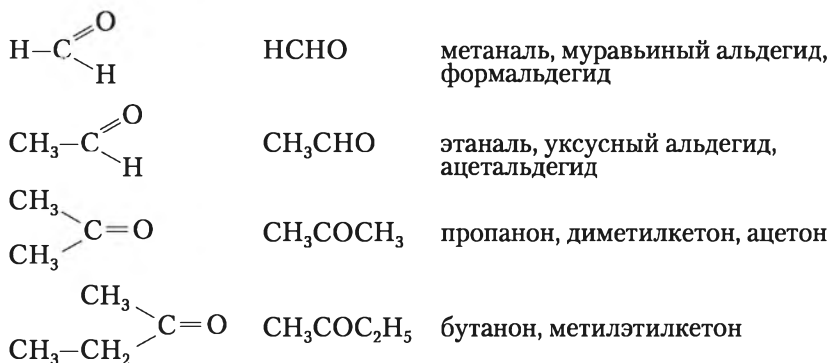
Простые эфиры — малоактивные соединения. Разбавленные кислоты и щелочи на них не действуют, но иодоводородная кислота разлагает эфиры уже на холоду:



Характерным представителем класса простых эфиров является диэтиловый эфир, получаемый дегидратацией этилового спирта. Диэтиловый эфир — бесцветная, прозрачная, подвижная жидкость с приятным запахом. Кипит диэтиловый эфир при $35,6^\circ\text{C}$, с воздухом образует взрывчатые смеси, имеющие крайне низкую температуру воспламенения: всего около 200°C . В воде он растворим мало и обычно образуется двухфазная система — в водном слое содержится около 6% эфира, в эфирном слое — около 1,5% воды. Применяется диэтиловый эфир как неполярный растворитель и для наркоза в медицине.

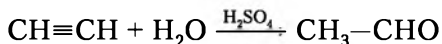
33.3. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны — производные углеводородов, содержащие *карбонильную группу*: >C=O . В альдегидах к одной из связей углерода присоединен водород, ко второй — углеводородный радикал. В кетонах к обоим связям присоединены углеводородные радикалы. Радикалы могут происходить от предельных, непредельных или ароматических углеводородов. В систематической номенклатуре эти соединения называют по исходным углеводородам с добавлением суффикса *-аль* для альдегидов и *-он* для кетонов, однако чаще альдегиды называют по кислотам, в которые они переходят при окислении, а кетоны — словом *кетон* с указанием радикалов, присоединенных к карбонильной группе. Например:

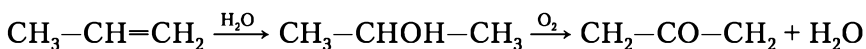


Изомерия альдегидов и кетонов определяется изомерией радикалов.

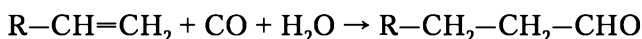
Получают альдегиды и кетоны каталитическим окислением или дегидрированием спиртов, о чем сказано выше. Для получения уксусного альдегида используется каталитическая гидратация ацетилена в присутствии сульфата ртути — *реакция Кучерова*:



Основным методом получения ацетона является гидратация пропилена с последующим окислением промежуточно образующегося изопропилового спирта:



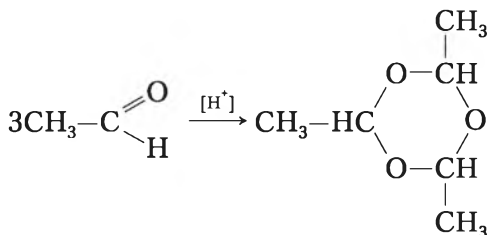
В промышленности альдегиды получают прямым присоединением CO и H₂ к алкенам при 100–200°C и давлении ≈ 104 кПа на кобальтовом катализаторе (*оксосинтез*):



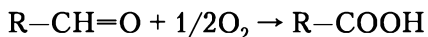
Механизм реакции включает образование карбонила и гидридокарбонила кобальта.

Альдегиды и кетоны отличаются высокой реакционной способностью, что в значительной степени связано с большим дипольным моментом карбонильной группы.

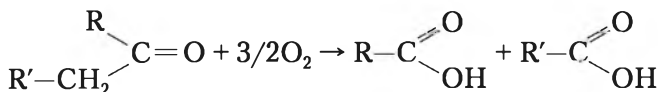
В кислой среде некоторые альдегиды полимеризуются, образуя в основном тримеры, например:



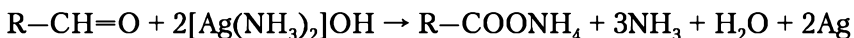
Окисление альдегидов идет легко и приводит к образованию кислот без изменения углеродного скелета:



Кетоны окисляются гораздо труднее с разрывом цепи и образованием двух кислот:



Аммиачный раствор оксида серебра при небольшом нагревании окисляет альдегиды до кислот с выделением металлического серебра:



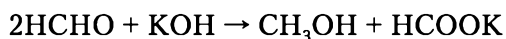
Если внутренняя поверхность сосуда, в котором идет реакция, хорошо обезжирена, то серебро осаждается на ней в виде *серебряного зеркала* (см.



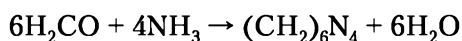
также параграф 36.9). Она используется в производстве зеркал и елочных украшений. Реакция серебряного зеркала характерна только для альдегидов — кетоны такой реакции не дают.

Простейшим альдегидом является метаналь, который обычно называют *формальдегидом*. Это бесцветный ядовитый газ с резким специфическим запахом. В промышленности формальдегид получают в больших количествах либо неполным окислением метана, либо каталитическим дегидрированием метанола. Формальдегид хорошо растворим в воде, и такой раствор (обычно 40%-ный) называется *формалином*.

В щелочной среде формальдегид диспропорционирует на метиловый спирт и соль муравьиной кислоты:



При небольшом нагревании формалина с аммиаком получается гексаметиленetetраамин — *уротропин*:



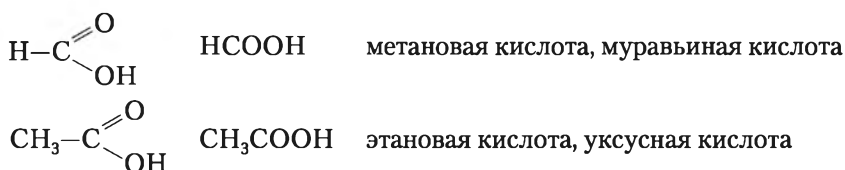
Структура уротропина подобна структуре P_4O_6 (см. рис. 22.2) — тетраэдр из атомов азота, над каждым ребром которого находится метиленовый радикал $-\text{CH}_2-$. Уротропин в больших количествах применяется в производстве смол и пластмасс, взрывчатых веществ, в медицине. Таблетки уротропина используются как бездымное горючее (сухой спирт).

Формальдегид широко применяется в производстве синтетических волокон, смол, пластмасс (см. параграф 35.2), во многих органических синтезах. Формалин используется в качестве прекрасного дезинфицирующего вещества и для сохранения животных и растительных препаратов.

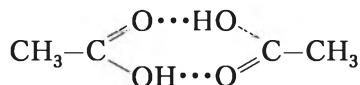
Простейшим кетоном является 2-пропанон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, или диметилкетон, который обычно называют ацетоном. *Ацетон* — бесцветная жидкость с характерным запахом, кипит при 56°C , хорошо растворим в воде. В огромных количествах ацетон используется как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного волокна, киноплёнки, бездымного пороха и др.

33.4. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты — производные углеводородов, содержащие карбоксильную группу, соединённую с каким-либо радикалом. Как и в случае альдегидов, радикалы могут происходить от предельных, непредельных или ароматических углеводородов. По числу карбоксильных групп различают одно-, двух- (и т.д.) основные кислоты. Изомерия кислот определяется изомерией радикалов. Названия кислот состоят из названия углеводорода, причем счет атомов углерода в цепи начинается с углерода сильной группы, окончания *-овая* и слова *кислота*:



Физические свойства кислот в значительной степени зависят от природы радикала, но все жидкие кислоты характеризуются наличием водородных связей. Строение карбоксильной группы таково, что взаимодействие двух молекул кислот приводит к образованию замкнутой системы водородных связей в молекуле димера:



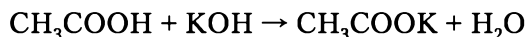
Вследствие этого первые члены ряда карбоновых кислот димерны не только в жидком состоянии, но и в парах вблизи температуры кипения. По мере увеличения углеводородного радикала прочность димеров уменьшается. Как и в любых кислотах, негидроксильный (карбонильный) кислород в карбоксильной группе оттягивает на себя электронную плотность, увеличивая полярность связи О—Н и способствуя диссоциации, (см. параграф 14.3), тем не менее, за исключением муравьиной кислоты ($K_a = 2,1 \cdot 10^{-4}$), которая считается электролитом средней силы, карбоновые кислоты относятся к слабым электролитам.

Сила кислот существенно возрастает, если водородные атомы радикала замещаются на более электроотрицательные, чем водород, атомы или частицы. Например, замена атомов водорода в метильном радикале уксусной кислоты на галоген резко увеличивает силу кислот:

Кислота	Формула	$K_a \cdot 10^5$
Уксусная	CH_3COOH	1,8
Монофторуксусная	CH_2FCOOH	200
Дифторуксусная	CHF_2COOH	5700
Трифторуксусная	CF_3COOH	50 000
Монохлоруксусная	CH_2ClCOOH	150
Дихлоруксусная	CHCl_2COOH	3320
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	20 000

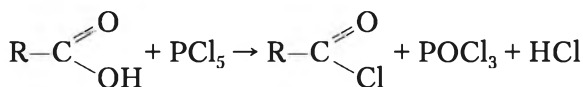
Характерными реакциями образования кислот являются реакции окисления альдегидов или спиртов (см. параграф 33.3). В промышленности карбоновые кислоты получают более дешевым путем — окислением алканов кислородом при 400—500°C и повышенном давлении или через оксосинтез. И в том и в другом случае получаются смеси кислот.

Карбоновые кислоты — весьма реакционноспособные соединения. Они реагируют с металлами, их оксидами и гидроксидами, образуя соли:

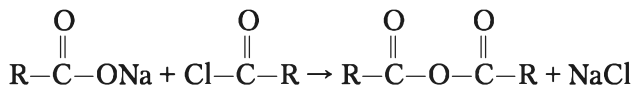


Поскольку карбоновые кислоты слабые, соли в растворе сильно гидролизуются.

При действии на кислоты галогенидов фосфора образуются галогенангидриды кислот. Например:



Атомы галогенов в галогенангтридах легко замещаются на другие функциональные группы, и поэтому галогенангтриды широко используются в разнообразных синтезах. При реакции галогенангтрида кислоты с ее солью получают ангидриды кислот:

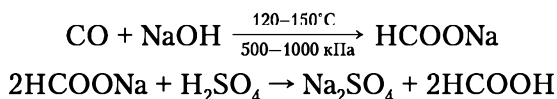


В эту реакцию могут вступать галогенангтрид и соль разных кислот, тогда получают смешанные ангидриды. Ангидриды, как и галогенангтриды, используются в различных синтезах для получения соединений (основных или промежуточных), содержащих группировку $\text{R}-\text{C}(\text{O})-$.

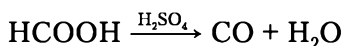
Характерным свойством карбоновых кислот является их способность образовывать со спиртами в присутствии сильных неорганических кислот сложные эфиры. Эти реакции будут рассмотрены далее (см. параграф 33.5).

Простейшие представители карбоновых кислот — муравьиная и уксусная кислоты.

Муравьиная кислота содержится в ядовитых железах рыжих муравьев (от лат. *formica rufa*), откуда она была впервые выделена и откуда получила свое название. Это жидкость ($T_{\text{кип}} = 101^\circ\text{C}$) с резким запахом, пары которой сильно раздражают дыхательные пути, а сама она при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги. В промышленности муравьиную кислоту получают через ее натриевую соль:



Муравьиная кислота — сильный восстановитель, дающий реакцию серебряного зеркала. При нагревании с концентрированной серной кислотой она разлагается, теряя воду:

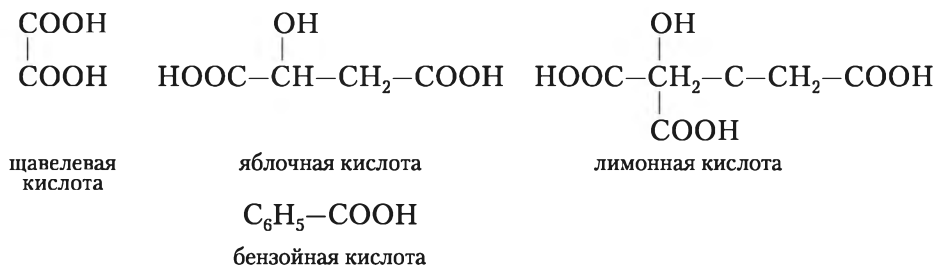


Применяется муравьиная кислота в текстильной и кожевенной промышленности, в медицине, в пищевой промышленности и как антисептик. Соли муравьиной кислоты называются формиатами.

Уксусная кислота (греч. «оксос» — кислый) CH_3COOH — одно из первых органических соединений, известных в чистом виде еще в IX в. Кислота плавится при 17°C и кристаллизуется из концентрированных растворов при их охлаждении (см. параграф 7.4). Выделяющиеся кристаллы похожи на лед, и чистую кислоту называют *ледяной уксусной кислотой*. Разбавленный (3—5%-ный) раствор кислоты используется как пищевой *уксус*. В промышленности уксусную кислоту получают в основном из ацетилена через уксусный альдегид по реакции Кучерова. Пищевую кислоту (*уксусная эссенция*, 70—80%-ный раствор) готовят сбраживанием спирт- или сахаросодержащих растворов.

В химическом отношении уксусная кислота ведет себя как слабая кислота, образует многочисленные соли — ацетаты. Большинство ацетатов хорошо растворимо в воде. Уксусная кислота и ее соли применяются при крашении тканей, в кожевенном производстве. В лакокрасочной и пищевой промышленности широко используются ее сложные эфиры.

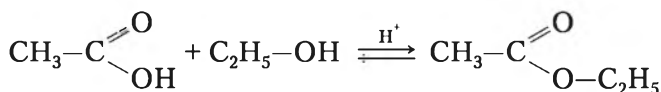
Карбоновые кислоты содержатся в плодах и листьях многих растений. Из листьев щавеля выделена двухосновная щавелевая кислота, во многих фруктах содержатся яблочная и лимонная кислоты, в ягодах брусники, клюквы и др. содержится бензойная кислота, являющаяся великолепным консервантом. Приведем формулы кислот:



Из высших кислот важное значение имеют предельные кислоты: пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ и стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$, а также непредельная олеиновая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Все они в виде сложных эфиров глицерина входят в состав жиров и масел, а их калиевые или натриевые соли являются основой мыла.

33.5. Сложные эфиры, жиры, масла

Карбоновые кислоты, взаимодействуя со спиртами в присутствии сильных кислот, образуют сложные эфиры. Например:



Процесс обратим, и реакция образования эфира называется реакцией *этерификации*, а обратная ей — реакцией *омыления*. Названия сложных эфиров образуются из названия спирта и кислотного остатка, например полученное выше соединение называется этилацетат. Изомерия сложных эфиров определяется изомерией радикалов.

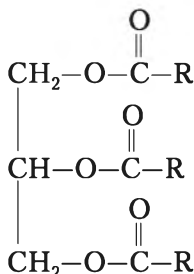
Сложные эфиры одноосновных кислот — обычно жидкости с приятным запахом. Именно они во многих случаях определяют ароматы цветов и фруктов. Так, запах этилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ совпадает с ароматом груш, *n*-октилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ — с ароматом апельсина, а запах этилового эфира масляной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ — с ароматом абрикосов.

Сложные эфиры применяются как пахучие вещества в парфюмерии и в пищевой промышленности, а также как хорошие растворители лаков и красок.

Особое положение среди сложных эфиров занимают сложные эфиры глицерина и высших кислот, являющиеся природными жирами и маслами. Предельные кислоты — пальмитиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ — образуют твердые животные жиры, в жидких растительных маслах содержатся непредельные кислоты — в основном олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ или $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.



Общая формула этих соединений



Как и все сложные эфиры, жиры и масла могут быть подвергнуты омылению (гидролизу). Если реакция идет в избытке щелочи или соды, то наряду с глицерином образуются соли жирных кислот, представляющие собой мыла, отсюда и возник термин «омыление». Возможен и прямой гидролиз жиров парами воды при $\approx 200^\circ\text{C}$ и давлении $\approx 2\text{МПа}$.

Жидкие масла могут быть подвергнуты гидрогенизации — каталитическому гидрированию, переводящему непредельные кислоты в предельные, а жидкие масла — в твердые жиры, которые используются в производстве маргарина и в мыловарении. Жидкие растительные масла, содержащие эфиры кислот с несколькими двойными связями, при окислении переходят в твердое состояние, образуя прозрачные пленки. Такие масла называются *высыхающими маслами*. К ним относится, в частности, льняное масло. Сваренное с некоторыми добавками, ускоряющими высыхание, оно называется *олифа* и служит основой масляных красок.

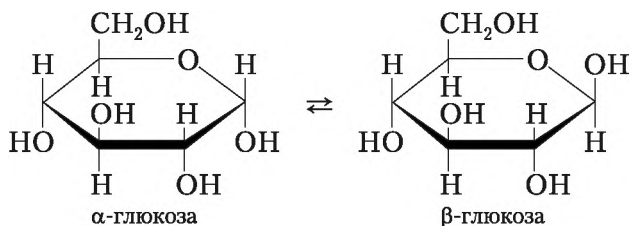
33.6. Углеводы

Углеводы — бифункциональные соединения: альдегидоспирты или кетоспирты. Большинство углеводов имеет общую формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, т.е. они состоят как бы из углерода и воды, отсюда и их название. Углеводы чрезвычайно широко распространены в природе, они являются непременными участниками процесса фотосинтеза растений и составляют до 80% их сухого остатка.

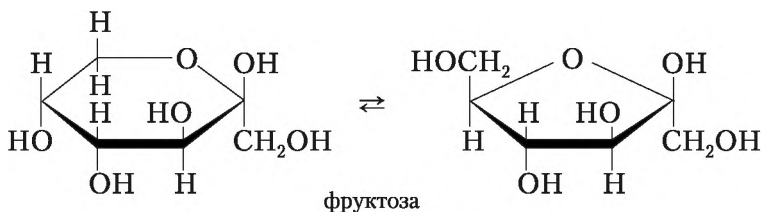
Углеводы делятся на две группы: моносахариды и полисахариды. К первой группе относятся глюкоза и фруктоза, ко второй — тростниковый (свекловичный) сахар, а также более сложные нерастворимые в воде полимеры, например крахмал, клетчатка.

Моносахариды глюкоза и фруктоза — изомеры состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Глюкоза дает реакцию серебряного зеркала, при окислении дает только одну кислоту, образует сложный эфир с пятью молекулами уксусной кислоты. Фруктоза не дает реакции серебряного зеркала, при окислении дает две кислоты, как и глюкоза, образует сложный эфир с пятью молекулами уксусной кислоты. Из этих данных следует, что глюкоза содержит альдегидную группу, а фруктоза — карбонильную. Образование сложного эфира говорит о том, что оба моносахарида являются пятиатомными спиртами. Отсюда вытекает формула глюкозы $\text{CHO}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{CH}_2\text{OH}$ и фруктозы $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{CH}_2\text{OH}$. Обе молекулы имеют нормальные углеродные цепи, в которых тетраэдры CHON могут вращаться вокруг σ -связей. При этом молекулы изгибаются и через атом кислорода замыкаются в шестичленное кольцо, в котором гидроксилы

находятся по обе стороны от плоскости. Глюкоза и в виде моносахарида, и в более сложных структурах ди- и полисахаридов существует в виде шестичленного кольца в двух изомерных формах:

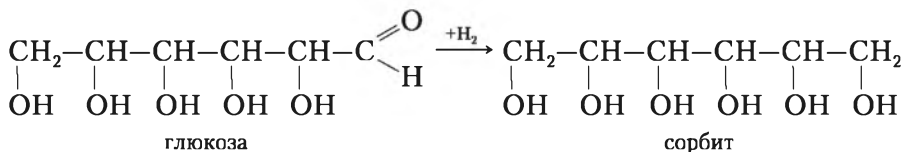


тогда как фруктоза чрезвычайно легко изомеризуется, образуя пятичленное кольцо с двумя группами CH_2OH .



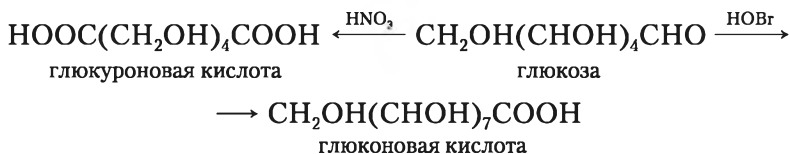
Именно в этой форме фруктоза входит в состав ди- и полисахаридов.

Глюкоза и фруктоза — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. Их химические свойства определяются наличием двух функциональных групп. Восстановление моносахаридов водородом на никелевом катализаторе, амальгамой натрия, боргидридом или алюмогидридом лития ведет к образованию шестиатомных спиртов:



Полученный при восстановлении глюкозы спирт называется сорбит и используется как заменитель сахара при диабете.

При окислении моносахаридов образуются кислоты:



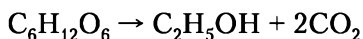
Важным свойством сахаров — простейших углеводов — является способность к брожению.

- **Брожением** называется процесс расщепления молекул сахаров с выделением CO_2 под влиянием ферментов.

Брожению подвергаются сахара с числом атомов углерода, кратным трем. Наиболее известно *спиртовое брожение*, которое происходит под влиянием фермента дрожжей *зимазы*. Механизм спиртового брожения сложен,

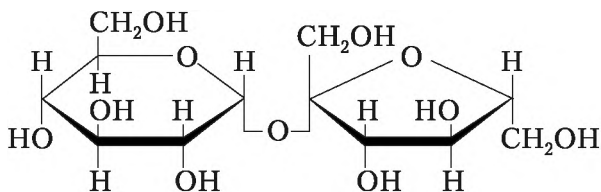


он включает более 10 отдельных стадий, в которых участвуют сложные эфиры глюкозы, фруктозы, глицерина с фосфорной кислотой, уксусный альдегид, пировиноградная кислота $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$, а конечными продуктами являются этиловый (винный) спирт и CO_2 :



Помимо спиртового, известны и другие виды брожения. Например, при *бутаноловом брожении* получают ацетон и бутиловый спирт, *лимоннокислое брожение* используется для получения пищевой лимонной кислоты. Разумеется, каждый вид брожения протекает под действием своего фермента.

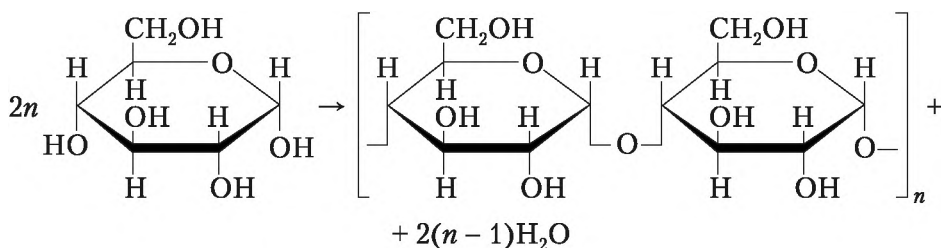
Из дисахаров наибольшее распространение в природе имеет *сахароза* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, молекула которой состоит из двух циклических звеньев — глюкозы и фруктозы, соединенных кислородным мостиком:



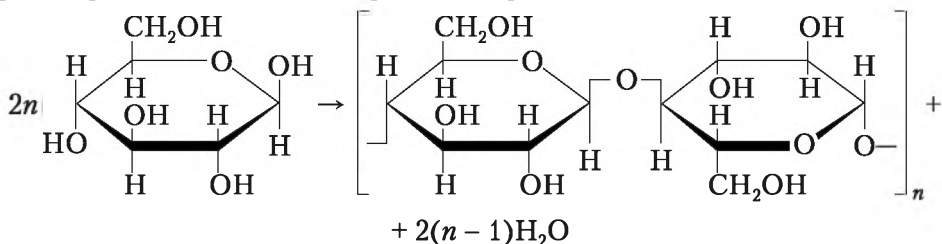
Сахароза — свекловичный или тростниковый сахар, обычный пищевой сахар, который получают из сахарной свеклы или из сахарного тростника. При гидролизе в присутствии небольшого количества кислоты сахароза образует глюкозу и фруктозу, но сама сахароза не имеет альдегидной группы и не дает реакции серебряного зеркала. Изомерами сахарозы являются *мальтоза* — *солодовый сахар*, и *лактоза* — *молочный сахар*. Мальтоза образуется как промежуточный продукт при гидролизе крахмала под действием ферментов, существующих в солоде — пророщенных зернах злаков, обычно ячменя. Лактоза (от лат. *lactum* — молоко) содержится в молоке.

Из более сложных полисахаридов большое значение имеют крахмал и целлюлоза (клетчатка). Оба они построены из молекул глюкозы, соединенных кислородными мостиками. *Крахмал* является одним из продуктов фотосинтеза и резервным веществом растений. Клубни картофеля содержат ~20% крахмала, зерна пшеницы, ржи, кукурузы — ~70%, риса — ~80%. Из *целлюлозы* (от лат. *cellula* — клетка) построены ткани растений, именно она придает растениям прочность и эластичность. Хлопковая вата, фильтровальная бумага — наиболее чистые формы целлюлозы (до 95%).

Крахмал и клетчатка — изомеры, их общая формула $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. В крахмале элементарные звенья молекул глюкозы связываются через гидроксильные группы, лежащие по одну сторону от плоскости кольца:



в клетчатке, построенной из звеньев β -глюкозы, молекулы связываются через гидроксилы, лежащие по разные стороны от плоскости кольца:



Такое, казалось бы, небольшое различие в строении приводит к существенной разнице в свойствах: клетчатка построена в основном из линейных цепей, тогда как в крахмале преобладают сильно разветвленные структуры. В растениях клетчатка образует волокна, а крахмал — сферические зернышки. Крахмал гидролизуетея гораздо легче клетчатки, переходя в более простые структуры — декстрин, который легко дает коллоидные растворы, затем в растворимую мальтозу и, наконец, в глюкозу. Все эти процессы легко протекают при нагревании взвеси крахмала в воде. В организмах животных и человека они идут с участием ферментов при обычных условиях. Именно поэтому крахмал является одной из необходимых составных частей пищевых продуктов.

Клетчатка гидролизуетея плохо и не усваиваетея животными организмами. Основные пути ее применения связаны с получением натуральных волокон из хлопка, льна, конопли. Клетчатка древесины идет на изготовление бумаги. Значительная часть природной клетчатки подвергается химической переработке. Гидролизом в жестких условиях получают глюкозу, сбраживание которой дает этиловый спирт. Азотнокислые эфиры клетчатки используются в производстве целлулоида, нитролаков; полностью нитрованная клетчатка — $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n$, тринитроклетчатка, *пироксилин* является взрывчатым веществом (бездымный порох). Уксуснокислые эфиры (*ацетилцеллюлоза*) применяются в производстве киноплетки, лаков, искусственных волокон (ацетатный шелк).

Резюме

Кислородсодержащие органические соединения играют в нашей жизни весьма важную роль. Спирты, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры во многих случаях определяют вкус нашей пищи. Жиры, масла, углеводы — сама пища. Поэтому, хотя в нашей книге речь идет о свойствах химических соединений, информация об этих соединениях полезна с практической точки зрения.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается существенная разница в процессах окисления альдегидов и кетонов?
2. В чем заключается сходство и в чем различие растительных масел и животных жиров?
3. Какая реакция называется «реакцией серебряного зеркала?»



Аналитические задания

1. Объясните, почему кислотные свойства у фенолов выражены гораздо сильнее, чем у спиртов.
2. Основной формой существования глюкозы является шестичленное кольцо. Как вы считаете, все ли шесть атомов углерода лежат в одной плоскости? Все ли углы в этом кольце одинаковы?

Задачи для самостоятельного решения

1. Изобразите структурные формулы всех изомеров состава $C_5H_{10}O$. К каким классам соединений они относятся? Приведите их названия.
2. Изобразите структурные формулы всех изомерных карбоновых кислот и сложных эфиров состава $C_4H_8O_2$. Приведите их названия.
3. Изобразите функциональные группы простых и сложных эфиров.
4. Сколько может быть изомерных сложных эфиров, молекулы которых построены из остатка глицерина и остатков трех различных кислот R_1COOH , R_2COOH , R_3COOH ? Изобразите структурные формулы этих изомеров.
5. Изобразите структурные формулы изомеров глюкозы и фруктозы. Какие и сколько функциональных групп включают эти молекулы?



Глава 34

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив материал, изложенный в главе 34, обучающийся должен:

знать

- изомерию, номенклатуру, реакционную способность азотсодержащих органических соединений: аминов и аминокислот;

- роль пептидных связей в образовании белков;

уметь

- написать формулы основных изомеров и назвать их;

- записать наиболее характерные реакции атома азота в аминах и аминокислотах;

владеть

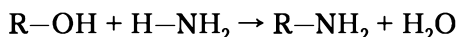
- представлениями о донорных свойствах азотсодержащих органических соединений;

- об их роли в образовании живой материи.

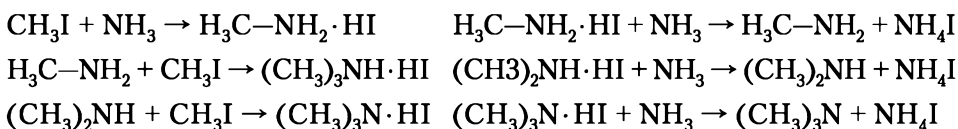
34.1. Амины

Амины можно рассматривать как продукты замещения водорода аммиака на органические радикалы. По степени замещения атомов водорода различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N . Изомерия аминов связана со строением радикалов и степенью замещения водорода. Называют амины, добавляя к названию радикала или радикалов слово *амин*: метиламин — CH_3NH_2 , метилэтиламин — $CH_3NHC_2H_5$, триэтиламин — $(C_2H_5)_3N$.

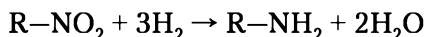
Получают амины пропусканием смеси паров спиртов с аммиаком при $300^\circ C$ над оксидным (Al_2O_3 или ThO_2) катализатором:



Действием аммиака на галогенпроизводные получают смесь аминов, которую затем разделяют:



Нитросоединения, которые получаются при обработке углеводов смесью азотной и серной кислот (нитрующей смесью), каталитически (Pt, Pd, Ni) восстанавливаются водородом или другими восстановителями, образуя первичные амины:



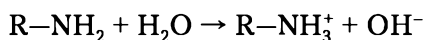
Три простейших амина — CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, а также $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ — газы с запахом аммиака, хорошо растворимые в воде. Другие низшие амины — жидкости. С увеличением радикалов амины теряют запах аммиака и приобретают неприятный рыбный запах. Высшие амины — твердые вещества без запаха, не растворимые в воде. Простейшие амины горят на воздухе.

Химические свойства аминов подобны свойствам аммиака. Их водные растворы имеют явно основной характер, причем основность аминов больше, чем аммиака ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$):

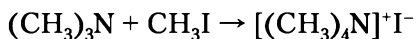


Это связано с тем, что электроотрицательность углеводородных радикалов меньше, чем водорода, и поэтому электронная плотность на атоме азота в аминах больше, чем в аммиаке.

Амины, подобно аммиаку, могут присоединять протон или дополнительный радикал, переходя в катионы, аналогичные катиону аммония:

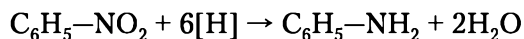


Подобная реакция возможна и для третичных аминов. Например:

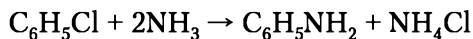


Полученный катион считается замещенным аммонием (или четвертичным аммонием) и называется тетраметиламмонием. Присоединение протона, как и в аммиаке, происходит по донорно-акцепторному механизму, образование же четырехзамещенных катионов происходит в результате потери атомом азота одного электрона, подобно тому, как это происходит в оксиде N_2O .

Ароматические амины по своим свойствам заметно отличаются от алифатических, так как электроны азота, связанного непосредственно с бензольным ядром, участвуют в сопряженной системе π -связей кольца и это уменьшает их реакционную способность. Получают ароматические амины восстановлением нитросоединений железом или оловом в кислой среде или электролитически. В качестве реального восстановителя чаще всего выступает водород в момент выделения:



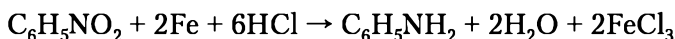
Используется и синтез через ароматические галогенпроизводные, но он идет заметно труднее, чем синтез алифатических аминов. Реакцию проводят при нагревании и высоком давлении аммиака в присутствии меди или ее солей в качестве катализатора:



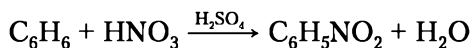
Ароматические амины при обычных условиях — жидкие или твердые токсичные вещества с неприятным запахом, малорастворимые в воде, с очень слабо выраженными основными свойствами. Алифатические и ароматические амины различаются по основности так же, как спирты и фенолы по кислотности. Участие p -электронов кислорода фенола в сопряженной системе π -связей кольца приводит к ослаблению связи O—H и усилению кислотных свойств фенолов по сравнению со спиртами. Точно такое же участие p -электронов

азота в системе π -связей приводит к ослаблению донорно-акцепторной связи азота с протоном т.е. к уменьшению основности. Например, для метиламина CH_3NH_2 $K_b = 4,6 \cdot 10^{-3}$, а для фениламина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$.

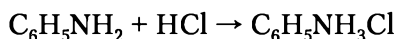
Простейший представитель ароматических аминов — фениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ обычно называют *анилином*. Это бесцветное маслянистое вещество, нерастворимое в воде, легко окисляющееся кислородом воздуха и поэтому темнеющее при хранении. Сам анилин и его пары ядовиты. В промышленности анилин получают по реакции, разработанной Н. Н. Зининым, — восстановлением нитробензола железом в солянокислом растворе:



В свою очередь, нитробензол получают нитрованием бензола смесью азотной и серной кислот:



Несмотря на слабо выраженные основные свойства, анилин способен реагировать с сильными кислотами, образуя соли:



В форме таких солей анилин хорошо удерживается в водных растворах.

Через анилин получают *азосоединения* — вещества, содержащие группировку из двух атомов азота, заключенную между двумя органическими радикалами, например, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ — *n*-аминоазобензол. Ароматические азосоединения, как правило, интенсивно окрашенные вещества, что определяется энергией возбуждения электронов связи $\text{N}=\text{N}$, соответствующей длине волны видимой области спектра. Введение в азосоединения различных заместителей приводит к изменению окраски, и на основе азосоединений готовят самые разнообразные красители.

Анилин в больших количествах используется в производстве разнообразных красителей (анилиновые и азокрасители), лекарств (сульфамидные препараты), взрывчатых веществ.

Мы говорили об аминах как о продуктах замещения водорода в аммиаке, но можно рассматривать их и как продукты замещения атомов водорода в органическом радикале на аминогруппу. С этих позиций понятно, что аминогрупп к большому радикалу может быть присоединено несколько и что кроме аминогрупп, в соединении могут быть и другие функциональные группы. Полифункциональные соединения играют особую роль в природе. Выше уже говорилось об альдегидоспирте — глюкозе и ее производных крахмале и клетчатке. Среди азотсодержащих соединений совершенно особую роль играют аминокислоты.

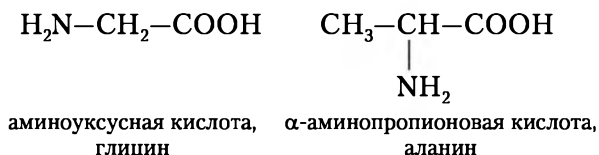
34.2. Аминокислоты, белки

Изомерия аминокислот связана с изомерией углеводородного скелета и взаимным расположением функциональных групп.

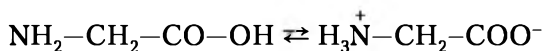
- **Аминокислоты** — органические соединения, в молекулах которых имеются карбоксильная группа и аминогруппа.



Называют аминокислоты чаще всего как замещенные карбоновых кислот, обозначая положение аминогруппы буквой греческого алфавита, причем буквой α обозначается ближайший к карбоксильной группе атом углерода. Для простейших аминокислот используются и эмпирические названия. Например:



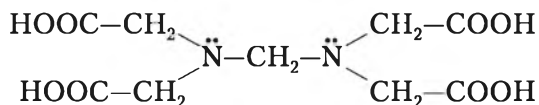
Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Их химические свойства во многом повторяют свойства как аминов, так и кислот, в то же время наличие двух столь разнохарактерных групп придает им и совершенно особые свойства. Например, водные растворы аминокислот имеют нейтральную реакцию, хотя молекулы в растворе имеют большой дипольный момент. Это объясняется способностью аминокислот образовывать биполярные ионы:



Состояние такой системы сильно зависит от pH раствора — при увеличении кислотности подавляется диссоциация карбоксильной группы и биполярные ионы становятся катионами, при увеличении pH аминогруппа теряет координированный протон и биполярные ионы превращаются в анионы:

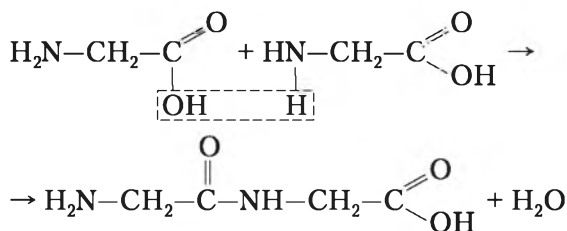


Выше уже говорилось, что электронная плотность на атоме азота в аминах больше, чем в аммиаке. Это делает амины лучшими, чем аммиак, донорами при образовании комплексных соединений с катионами металлов. Еще лучшими донорами являются аминокислоты, причем наличие в них не менее двух донорных атомов — азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы, делает их по крайней мере бидентатными лигандами. Одним из самых известных полидентатных лигандов является этилендиаминтетрауксусная кислота,

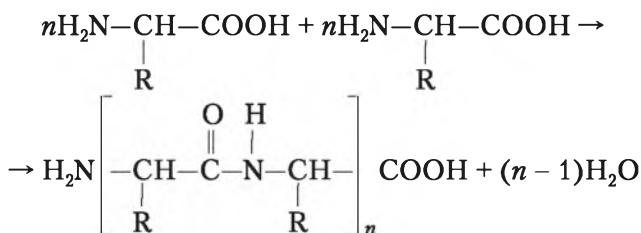


в которой шесть донорных атомов — два атома азота и четыре — кислорода, т.е. это гексадентатный лиганд, причем вращение фрагментов вокруг σ -связей позволяет молекуле (или иону) изогнуться так, что шесть донорных атомов располагаются в вершинах октаэдра. Динатриевая соль этой кислоты используется как эффективный комплексон под названием *трилон Б*.

Но наиболее характерным свойством аминокислот является образование особого типа связи, возникающей в результате отщепления воды при взаимодействии водорода аминогруппы одной молекулы и гидроксила карбоксильной группы другой:



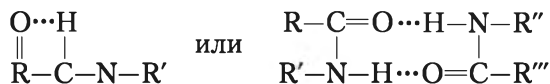
При этом образуется связь между группами $-\text{CO}-$ и $-\text{NH}-$, которая называется *пептидной связью*, а получившееся соединение — *пептидом*. Подобно исходной аминокислоте, пептид имеет на одном конце аминогруппу, а на другом — карбоксильную группу и может образовывать новые пептидные связи. В результате образуется цепочка полипептида:



Радикалы R могут быть одинаковыми или разными.

-
- **Пептидами** называются соединения, включающие несколько остатков аминокислот, полипептидами — соединения из десятков и сотен остатков.
-

И те и другие при гидролизе дают смесь исходных аминокислот. Атомы водорода и кислорода могут образовывать водородные связи как внутри пептида, так и между разными молекулами пептидов или полипептидов, «сшивая» их между собой.



Пептидные связи являются основным звеном в молекулах белков. Белки — природные соединения, играющие центральную роль в процессах жизнедеятельности. Практически все жизненные функции любого организма обеспечиваются белками. Разнообразие и функции белков невероятно велики. Молекулы белков присутствуют в костях, в мышцах, в крови; образуют кожу, шерсть, перья, шелк. Белок — необходимый элемент питания; белками являются ферменты — катализаторы всех реакций в живом организме (см. параграф 11.8).

Белки — сложные образования, их молекулярные массы составляют от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц, хотя, конечно, никакой количественной границы между полипептидами и белками не существует. Помимо основных элементов — углерода, водорода, кислорода и азота, в состав большинства белков входят сера, а иногда и фосфор. Доказано, что все разнообразие природных белков построено из остатков всего лишь 20 аминокислот.



Каждый белок строится из своего набора аминокислот, остатки которых располагаются в полипептидной цепи в строго определенной последовательности. Так формируется молекула или *первичная структура* белка, специфичная для каждого вида организмов. Фрагменты такой молекулы взаимодействуют между собой, образуя водородные связи, в результате чего цепочечная молекула скручивается в спираль. Каждый виток спирали содержит нецелочисленное количество остатков, также связанных между собой, что делает неповторимой пространственную структуру спирали и придает устойчивость всей системе. Особенности скручивания цепей определяют *вторичную структуру* белка. Полипептидные цепи белка могут взаимодействовать не только за счет водородных связей. В сшивании и скручивании молекулы участвуют еще и амидные связи, дисульфидные мостики, связи между радикалами, поскольку радикалы могут включать самые разные функциональные группы.

Простейшие белки, при гидролизе которых образуются только аминокислоты, называются *протеинами*. Состав и структура многих протеинов уже хорошо изучены.

Резюме

Аминокислоты и белки — это сама жизнь. В этой главе показано, как простейшие молекулы живых структур встраиваются в общую систему органических соединений.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Изобразите структурную формулу метилэтилфениламина. Может ли быть плоской эта молекула?
2. Чем обусловлены основные свойства аминов? Как вы считаете, какой из аминов будет более сильным основанием: CH_3NH_2 или $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$?
3. Есть ли какие-либо принципиальные различия между белками, пептидами, полипептидами и протеинами?

Аналитические задания

1. Подобно аминокислоте, глюкоза является бифункциональным соединением. Объясните, почему глюкоза не может образовать биполярный ион.
2. В чем состоят особенности пептидной связи $-\text{OC}-\text{NH}-$ по сравнению со связями $-\text{OC}-\text{CH}-$ или $-\text{OC}-\text{OH}-$?

Задачи для самостоятельного решения

1. Изобразите структурные формулы всех изомерных аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.
2. Изобразите структурные формулы встречающихся в живой природе аминокислот: 2-аминопропановой кислоты (аланина), 2-амино-3-фенилпропановой кислоты (фенилаланина), 2-амино-3-метилбутановой кислоты (валина), 2-амино-4-метилпентановой кислоты (лейцина).
3. Напишите структурные формулы и схемы образования биполярных ионов из аланина и лейцина.



Глава 35

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив материал, изложенный в главе 35, обучающийся должен:

знать

- принципы образования полимерных (высокомолекулярных) соединений;
- реакции полимеризации и поликонденсации;
- химическую природу и строение характерных полимеров: полиэтилена, фторопластов, каучука, лавсана;

уметь

- объяснить появление высокоэластичного состояния в каучукоподобных ВМС;

владеть

- представлениями о путях применения ВМС.
-

Среди всего разнообразия органических соединений имеются такие, молекулы которых построены из многих тысяч или миллионов атомов, их молекулярные массы составляют сотни тысяч атомных единиц. Эти соединения получили название *высокомолекулярных соединений* — ВМС. Многие биологически важные вещества такие, например, как ферменты или ДНК, относятся к высокомолекулярным соединениям. Химический состав, строение и структуры ферментов, состоящих из многих тысяч атомов, строго индивидуальны.

Но есть среди ВМС и такие вещества, которые построены из большого числа сравнительно простых, но многократно повторяющихся звеньев. Звенья могут быть как одинаковые, так и разные, но набор их всегда невелик. Звенья образуются из небольших относительно простых молекул, которые называют *мономерами*. Соединения, состоящие из небольшого числа звеньев, называются *олигомерами* (от гр. *oligos* — малый), а если число звеньев составляет несколько тысяч или еще больше, то соединения такого типа называются *полимерами*. Из уже рассмотренных выше органических соединений к высокомолекулярным относятся углеводы — крахмал, клетчатка, построенные из одинаковых звеньев (см. параграф 33.6), и белки, построенные из ограниченного набора аминокислот (см. параграф 34.2).

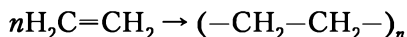
Образование высокомолекулярных соединений связано с двумя химическими процессами — полимеризацией и поликонденсацией.

35.1. Реакции полимеризации

Реакции полимеризации характерны для мономеров, содержащих одну или несколько кратных связей. Реакцией полимеризации получают такие важнейшие высокомолекулярные соединения, как каучуки и пластики, в частности полиэтилен.



При нагревании под давлением молекулы этилена соединяются между собой за счет разрыва двойных связей:



Процесс проводят при температуре 100–300°С и давлении 100–200 МПа. Получающийся продукт называется *полиэтиленом высокого давления*. Это твердое прозрачное вещество с плотностью около 0,92 г/см³. С использованием катализатора полимеризацию этилена можно осуществить при низком (0,5–2 МПа) давлении и температуре 20–50°С. Катализаторы полимеризации имеют сложный состав и включают TiCl₄, а также металлоорганические соединения, например Al(C₂H₅)₃ — триэтилалюминий. *Полиэтилен низкого давления* имеет большую плотность (0,97 г/см³), он более прочен и плавится при более высокой температуре. Молярная масса полиэтилена колеблется от 30 000 до 800 000 углеродных единиц, тогда как молярная масса самого этилена равна 28 г/моль. Отсюда находим, что при среднем значении молярной массы полиэтилена 400 000 г/моль полимерная молекула содержит примерно 14 тыс. звеньев.

При нагревании примерно до 100°С полиэтилен переходит в жидкость, что позволяет применять для его обработки различные технологические приемы: литье, штамповку, прокат и др. Полиэтилен нашел широкое и разнообразное применение: из него производят упаковочную и парниковую пленки толщиной от нескольких микрометров до сотен микрометров, столовую посуду, промышленную и бытовую тару, трубы разного назначения.

Подобно этилену полимеризуется и его фторированный аналог тетрафторэтилен CF₂=CF₂. Полимер (–CF₂–CF₂–)_n называется *тефлоном*. Он относится к разряду *фторпластов* — полимеров, получаемых из частично или полностью фторированных углеводородов. Молекулярная масса тефлона достигает 2 · 10⁶ г/моль, т.е. молекула состоит из 10–20 тыс. звеньев. Плотность тефлона (2,2 г/см³) значительно больше, чем полиэтилена. Это твердое белое чрезвычайно гидрофобное вещество с очень низким коэффициентом трения. По химической стойкости тефлон превосходит все известные материалы — на него не действуют ни кислоты, ни щелочи, он не подвержен окислению или восстановлению и не растворяется ни в одном из растворителей, что обеспечивает тефлону широкое применение. Из него делают антифрикционные детали машин, в химической промышленности тефлоном покрывают внутренние поверхности различных трубопроводов и реакторов, тефлоновые эмульсии используются для создания гидрофобных покрытий кузовов автомашин, обуви, посуды.

Полимеризацией замещенных алкенов получают разнообразные широко используемые полимеры. Например:

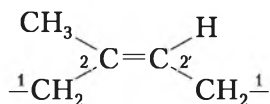
Название	Мономер	Полимер	Применение
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Полипропилен тверже полиэтилена, выдерживает нагревание до 100°С. Используется для изготовления веревок, канатов, пленок для упаковочных материалов

Название	Мономер	Полимер	Применение
Поли-винил-хлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Тверже полипропилена. Гидрофобен. В виде пленок используется как гидро- и электро-изоляционный материал
Поли-стирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array} \right]_n$	Используется в электро-и радиотехнике как электроизоляционный материал
Поли-метил-метакрилат	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Твердое прозрачное вещество, известное под названием «оргстекло» или «плексиглас». Используется для изготовления небьющихся заменителей стекла

Реакцией полимеризации получают и другие исключительно важные ВМС — *каучуки*, обладающие способностью к огромным обратимым деформациям растяжения.

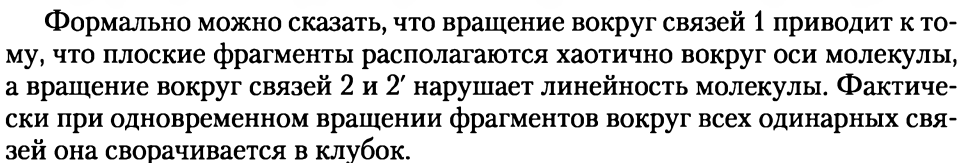
Аморфные вещества, к которым относятся и каучуки, характеризуются наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего, не имеют определенной температуры плавления, а размягчаются в некотором температурном интервале. Если аморфное вещество построено из полимерных молекул с определенным чередованием связей, то между истинно твердым состоянием (стеклом) и текучей жидкостью существует такое состояние вещества, при котором фрагменты полимерных цепей уже могут вращаться вокруг некоторых связей, но молекулы еще не могут перемещаться относительно друг друга. В этих условиях энтропийный фактор заставляет полимерные молекулы скручиваться в клубок. Распрямление клубка, как и любое другое искажение формы, происходит без изменения длин и энергий связей, а только за счет изменения углов между фрагментами и поэтому требует лишь небольших усилий. После снятия усилия система возвращается в исходное максимально неупорядоченное состояние. Такое состояние аморфного вещества получило название *высокоэластического состояния*.

Натуральный каучук получают из сока бразильской гевеи. В полимерных молекулах натурального каучука (с химической точки зрения это 1,4-*цис*-полиизопрен) чередуются простые и двойные связи между атомами углерода в цепи. Кратно связанные атомы углерода $\text{C}=\text{C}$ находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и образуют плоские фрагменты

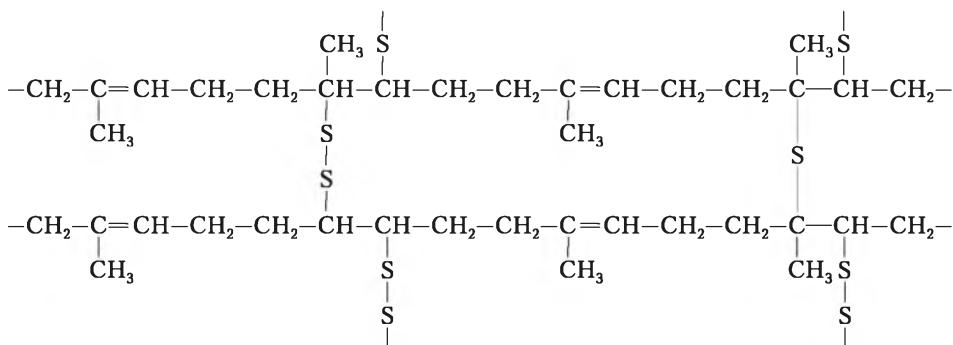


которые связываются в полимерную цепь через группы $-\text{CH}_2-$:




$$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right]_n$$

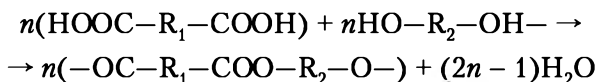
Сами каучуки, как правило, излишне пластичны и недостаточно хорошо «держат» заданную форму, поэтому из них готовят материал, называемый *резиной*. Для этого каучук, смешанный с наполнителем (например, с сажей или каолином), нагревают с добавками серы. При температуре около 150°C атомы серы реагируют с атомами углерода по двойной связи и в некоторых местах «сшивают» между собой полимерные молекулы мостиками из одного или двух атомов серы:



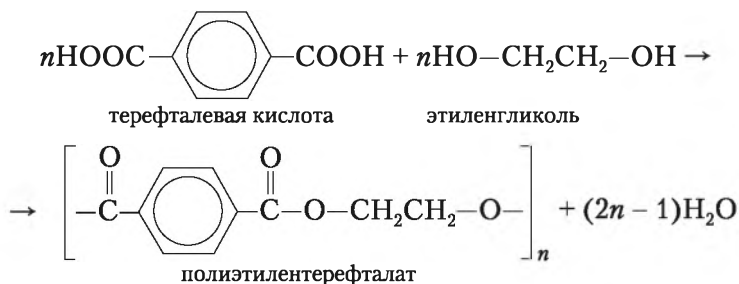
В настоящее время промышленность производит большое количество разнообразных синтетических каучуков на основе бутадиена, изопрена, этилена и пропилена, хлор- и фторпроизводных алкенов и диенов. По ряду свойств: термо- и морозостойкости, бензо- и маслостойкости и др. специальные синтетические каучуки значительно превосходят натуральный.

35.2. Реакции поликонденсации

Другой процесс образования ВМС — реакция *поликонденсации* отличается от полимеризации тем, что образование полимера сопровождается выделением низкомолекулярного соединения — воды, спирта, галогеноводорода и т.д. Примером поликонденсации является рассмотренный выше процесс образования полипептида из аминокислоты с отщеплением воды. Поликонденсация чаще всего осуществляется между веществами, имеющими несколько функциональных групп. Например, при реакции двухосновной кислоты и двухатомного спирта во многих случаях образуются линейные полимеры:

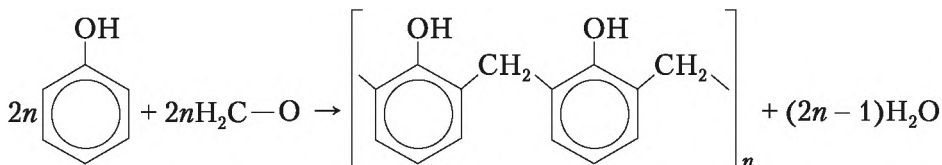


При соответствующем подборе радикалов можно получить полимеры с нужными свойствами. Таким образом получают продукт поликонденсации двухосновной ароматической кислоты с этиленгликолем:



Полиэтилентерефталат — русское торговое название *лавсан* (Лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук) — твердое белое вещество, молярная масса которого составляет 20 000–40 000 г/моль. При температуре 24°C оно размягчается, а при 260°C — плавится. Основная масса лавсана идет на изготовление широко используемого прочного синтетического волокна.

Одними из первых полимерных синтетических материалов были фенолформальдегидные смолы. Фенол в присутствии кислот или щелочей вступает в реакцию поликонденсации с альдегидами. Обычно используют формальдегид. В присутствии кислот получаются в основном линейные полимеры:



В щелочной среде в качестве промежуточных продуктов образуются фенолоспирты и в смоле сохраняются фенольный и спиртовый гидроксилы. При нагревании они взаимодействуют друг с другом, образуя воду, и тогда линейные цепи сшиваются в трехмерную структуру. На основе фенолформальдегидных смол производят разнообразные пластмассы (бакелит, кар-



болит и др.). Используя при поликонденсации различные добавки, получают материалы для производства лаков, клеев, слоистых пластиков.

К числу поликонденсационных полимеров относятся также и полиамидные смолы. Они синтезируются подобно белкам, но в отличие от белков, в которых амидные группы разделены одним атомом углерода, в полиамидных смолах между амидными группами включаются звенья из нескольких метиленовых групп. Полиамидные смолы широко используются при производстве искусственных волокон, лаков, клеев и т.д.

Достижения современной химии позволяют синтезировать высокомолекулярные полимерные соединения с широким набором свойств и производить на их основе самые разнообразные потребительские и промышленные материалы и изделия из них: от корпусов кораблей и стеновых панелей до детских игрушек и столовой посуды.

Резюме

Из данной главы вы должны понять, как устроены и как получают высокомолекулярные соединения. Некоторые из ВМС — крахмал, клетчатка, белки — синтезируются живыми организмами и ими же уничтожаются. Но большинство ВМС придумано и сделано людьми — это и благо, и бич современной цивилизации. Каучуки, силиконы, разнообразные полимеры: что только из них не делается, и это благо, но меньше 10% упаковочных материалов утилизируется, остальное — это мусор, все больше загрязняющий нашу планету.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Образованию высокоэластичного состояния способствует чередование в полимерной молекуле одинарных и двойных связей С—С. Почему это так?
2. Чем различаются процессы полимеризации и поликонденсации?
3. Если в молекулах мономеров нет кратных связей, можно ли получить из них ВМС?

Аналитические задания

1. Высокомолекулярные соединения и соединения с большой молекулярной массой — это не одно и то же. Объясните разницу между ними.
2. Три молекулы ацетилена легко соединяются, образуя бензол. С общехимических позиций — это полимеризация ацетилена. С позиций химии высокомолекулярных соединений — это не полимеризация. Объясните разницу между реакциями образования бензола и полиэтилена.





Раздел VII

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ





Глава 36

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Изучив материал, изложенный в главе 36, обучающийся должен:

знать

- виды анализа;
- характеристики чистоты вещества;
- основы неорганического качественного и количественного анализа;
- принципы и возможности инструментальных методов анализа;

уметь

• предложить схему полного качественного и количественного анализа образца неизвестного вещества;

- разделить компоненты смеси;
- отобрать и подготовить пробы;
- выбрать схему анализа;

владеть

• методикой выбора инструментального метода анализа в зависимости от природы исследуемого объекта и поставленной задачи;

• представлениями об особенностях идентификации органических соединений.

36.1. Виды анализа

Вопрос о том, из чего состоит вещество, возникает при любой работе химика — при разработке и реализации технологических процессов, в исследовательской или заводской лаборатории, при проведении самых разнообразных экспертиз. Химической идентификацией, т.е. установлением вида частиц (молекул, атомов, ионов, радикалов), составляющих исследуемую систему, занимается аналитическая химия. На протяжении предшествующих разделов этой книги мы уже много раз убеждались в том, что химические системы бесконечно разнообразны, столь же разнообразны задачи и методы аналитической химии. В зависимости от поставленной задачи различают несколько видов анализа.

Элементный анализ решает задачу определения набора элементов, которые входят в состав анализируемого объекта.

Фазовый (вещественный) анализ занимается формами, в которых интересующие нас компоненты находятся в исследуемом гетерогенном образце. Объектом фазового анализа всегда является твердое тело, наиболее часто это — руды, сплавы, полупроводниковые материалы и т.п.

Функциональный (или структурно-групповой) анализ позволяет определять различные функциональные группы — гидроксильные, карбонильные, аминогруппы и др. в составе органических и неорганических веществ.

Составом сложных веществ или любых смесей, состоящих из отдельных молекул, занимается **молекулярный анализ**. Наконец, изотопный состав тех или иных элементов, входящих в состав анализируемых соединений, относится к компетенции **изотопного анализа**.

По характеру ответов на перечисленные выше вопросы химический анализ подразделяется на качественный и количественный. *Качественный анализ* определяет, из каких компонентов состоит вещество, а *количественный анализ* должен определить, в каком количестве эти компоненты входят в состав исследуемого вещества. Деление на качественный и количественный анализ в определенной мере условно, так как главный результат качественного анализа — присутствует ли определенное вещество в исследуемом объекте — носит на самом деле количественный характер, так как он связан с пределом обнаружения — минимальной концентрацией или минимальным количеством вещества, которое можно определить данным методом. Естественно, что предел обнаружения зависит и от природы определяемого вещества.

Например, классический химический анализ, как правило, обеспечивает предел обнаружения примесей до $10^{-2}\%$, изредка — до $10^{-3}\%$, а радиоактивный анализ (по «наведенной» за счет ядерных реакций радиоактивности) — до 10^{-8} – $10^{-10}\%$ примесей в сверхчистых материалах.

36.2. Чистота вещества

Возможности обнаружения примесей также лежат в основе наших представлений о чистоте вещества. Начнем с того, что абсолютно чистых веществ не может быть в принципе. Этот вывод, в частности, следует из термодинамики (из уравнения (10.4) в параграфе 10.5). Если концентрация какого-либо реагента (примеси, от которой мы хотим избавиться) стремится к нулю, то ΔG любой реакции, приводящей к ее удалению, стремится к бесконечности, и полная очистка вещества становится термодинамически невозможной.

В России для химических реактивов установлены следующие квалификации:

- «чистый» (*ч.*) — реактивы, предназначенные для самого широкого производственного и лабораторного применения;
- «чистый для анализа» (*ч. д. а.*) — название говорит само за себя;
- «химически чистый» (*х. ч.*) — для исследовательских работ и приготовления аналитических стандартов;
- «особо чистый» (*ос. ч.*) — для особых целей (материалы для квантовой электроники, полупроводники и т.п.). Последняя квалификация иногда дополнительно делится на несколько марок в зависимости от назначения.

Требования к чистоте продажных реактивов определяются соответствующими стандартами. Они различны для разных веществ. Например, серная кислота должна представлять собой бесцветную маслянистую жидкость с плотностью от 1,8300 до 1,8350 кг/л и содержанием H_2SO_4 93,56–95,60%. Кроме того, она не должна содержать примесей, восстанавливающих KMnO_4 . Наибольшие допустимые количества (масс.%) некоторых примесей следующие:



Примеси	х. ч.	ч. д. а.	ч.
Нелетучий остаток	0,001	0,002	0,01
Ионы Cl^-	0,0001	0,0002	0,0005
Ионы NO_3^-	0,0001	0,0002	0,0005
Тяжелые металлы	0,0002	0,0005	0,0005

Очевидно, чем чище реактив, тем он дороже. Например, хлорид натрия 99,999%-ной чистоты стоит в 15 раз дороже, чем реактив, содержащий 99% основного продукта. Снижение содержания примесей ниже $10^{-3}\%$, как правило, недостижимо обычными методами химической очистки и требует методов, специально разрабатываемых для определенных групп веществ или даже отдельных веществ.

36.3. Отбор и подготовка проб

Вернемся к аналитическому процессу в целом. При всем разнообразии задач и методов процесс получения аналитической информации включает вполне определенные стадии: отбор пробы, ее подготовку и первичные испытания, выбор схемы качественного и количественного анализа, собственно измерения и обработку результатов.

Источником информации при аналитическом процессе служит проба. Как правило, невозможно или нецелесообразно подвергнуть анализу весь исследуемый материал, поэтому отбор представительной пробы необходим для того, чтобы информация, получаемая при анализе пробы, достаточно точно отражала химический состав объекта в целом. Качественный и особенно количественный анализ обычно ведут в параллельных пробах, причем в ответственных случаях для разных проб используются разные методы анализа. Например, пробы лунного грунта, доставленного на Землю американской экспедицией на корабле «Аполлон-11» 20 июля 1969 г., были проанализированы в целом ряде лабораторий США, СССР, Англии, Германии, Франции и Японии с применением большого набора разных спектральных методов. Эти анализы привели к согласующимся результатам и позволили сделать вывод о том, что лунный грунт, по сравнению с земным, обеднен элементами, летучими в вакууме (K, Na, Ce, Bi, Br), и обогащен труднолетучими элементами (Ca, Al, Ti).

В случае гомогенных объектов исследования — газообразных и жидких — отбор проб, как правило, не представляет затруднений и требует лишь предварительного хорошего перемешивания. Пробы жидкостей отбирают пипеткой или специальными пробоотборными цилиндрами, которые заполняют в соответствующих местах, например на определенной глубине в озере или в море. Пробы газов отбирают в стеклянные емкости с входным и выходным отверстиями, через которые предварительно продувают исследуемый газ. По заполнении емкости оба отверстия закрывают (см. рис. 5.3) или даже запаивают.

Методика отбора и подготовки проб твердых объектов существенным образом зависит от их природы и от задач анализа. В этом случае необходима *гомогенизация* посредством растворения или механического измельчения и перемешивания, выполняемых таким образом, чтобы исключить хи-



мические изменения или селективное распыление отдельных компонентов. Очевидно, что погрешность выбранного способа анализа уменьшается с увеличением степени дисперсности и размера пробы.

Если, например, нужно определить содержание ценных металлов в нескольких центнерах или даже тоннах породы, то может применяться ручной отбор проб с помощью обычных совковых лопат либо используются полностью автоматизированные пробоотборные установки. При подготовке проб их необходимо равномерно измельчить, а затем сократить количество материала. Большие количества хрупких материалов измельчают в специальных дробилках и мельницах, а небольшие — в дисковых истирателях или ступках. Количество измельченного материала сокращают вручную или на автоматических пробоотделителях. При ручном способе материал насыпают в виде конуса на подходящую чистую поверхность, затем надавливают плоским предметом на вершину конуса и получают плоскую лепешку, которую делят на четыре прямоугольных сектора прямыми линиями, проходящими через ее центр. Затем объединяют материал противоположных секторов, и всю процедуру повторяют до тех пор, пока не получают требуемое количество материала. Автоматические пробоотделители работают по такому же принципу.

Если пробы исследуются в твердом состоянии, то их подготовка может состоять в получении монокристаллов (для рентгеноструктурного анализа) либо в протравливании и полировке поверхности (для микроскопических методов анализа) и т.д.

Общая погрешность каждого метода анализа почти в равной степени зависит от ошибок при отборе пробы и от ошибок измерения, поэтому нет смысла увеличивать точность измерения, если не разработаны достаточно точные методы отбора проб.

Лишь немногие методы анализа позволяют получать аналитической сигнал непосредственно от отобранной пробы. Как правило, возникает необходимость перевода пробы в форму, допускающую измерение. Например, титриметрические и электрохимические методы анализа применимы исключительно к растворам, в таких случаях подготовка пробы включает ее растворение либо, если проба прямо нерастворима, перевод в раствор после сплавления или воздействия газов. В частности, наиболее распространенные в земной коре силикатные породы обычно сплавляют с содой или со смесью карбонатов калия и натрия, имеющей более низкую температуру плавления.

36.4. Разделение компонентов смеси

Часто определению интересующего нас компонента мешают другие компоненты образца. В этом случае химик-аналитик использует *относительное концентрирование* — отделение малых количеств определяемого компонента от больших количеств основных компонентов смеси. Разделение смесей чаще всего сводится к переводу различных компонентов в разные фазы и к разделению фаз. Эти процессы основаны на законе распределения вещества между фазами.

Закон распределения утверждает, что распределение растворяющегося вещества между двумя несмешивающимися фазами в идеальных системах



происходит так, что отношение его концентраций в этих фазах есть величина постоянная:

$$C_1/C_2 = K.$$

Коэффициент распределения K определяется природой распределяемого вещества и растворяющих его фаз, но для идеальных систем не зависит от концентраций и общего количества вещества. Закон распределения не оговаривает природу фаз — важно лишь, чтобы фазы не смешивались. Различные варианты распределения вещества между фазами используются, в частности, в процессах осаждения, выщелачивания, экстракции, дистилляции. Рассмотрим вкратце важнейшие из этих методов.

Экстракция. Слово экстракция означает «извлечение». Экстракция применяется, как правило, для избирательного (селективного) извлечения определенных веществ из смесей с использованием несмешивающихся растворителей — экстрагентов.

Например, коэффициент распределения молекулярного иода I_2 между сероуглеродом (CS_2) и водой составляет 413 ± 6 при $18^\circ C$. Это означает, что иод гораздо лучше растворим в сероуглероде, чем в воде, и что его можно достаточно эффективно экстрагировать из воды сероуглеродом.

Для однократной экстракции вещества из одной жидкой фазы в другую применяют делительную воронку (рис. 36.1), в которую наливают исходный раствор и экстрагент, встряхивают некоторое время для увеличения взаимного контакта жидкостей, ускоряя таким образом распределение экстрагируемого вещества между жидкими фазами. Затем делительную воронку закрепляют, дают жидкостям расслоиться и сливают нижний слой.

В промышленности широко используют противоточные экстракторы (рис. 36.2) для выделения отдельных компонентов водно-органических смесей, а также для выделения основных компонентов и разделения продуктов радиоактивного распада в отработавших свой срок тепловыделяющих элементах атомных электростанций.

Экстрагируемое вещество может первоначально содержаться в любой из фаз — легкой (ЛФ) или тяжелой (ТФ). Легкая фаза подается через распы-



Рис. 36.1. Делительная воронка для разделения несмешивающихся жидкостей

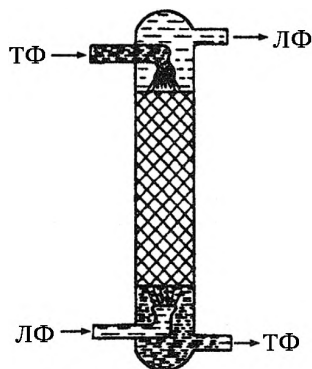


Рис. 36.2. Противоточный экстрактор

литель снизу, а тяжелая — сверху. Перемешивание и разделение фаз происходит под действием силы тяжести, а возникающий противоток двух жидкостей способствует быстрому достижению равновесного распределения экстрагируемого вещества между фазами.

При экстракции из водных растворов неорганических катионов используют, как правило, азотную или соляную кислоту или органические кислоты, анионы которых способны образовывать с извлекаемыми катионами незаряженные комплексы. Такие комплексные молекулы легко переходят в подходящую органическую фазу.

Чрезвычайно разнообразны экстракционные методы разделения твердых смесей, особенно биологических объектов. Например, обработка растительной массы последовательно эфиром, спиртом и водой позволяет получить три «вытяжки» — эфирную, спиртовую и водную, первая из них содержит масла, вторая — в основном алкалоиды, третья — соли органических кислот. Процессы такого типа широко распространены в быту, к ним, в частности, относится заварка чая и кофе — водная вытяжка при 80–100°C.

Хроматография. В общем случае современная хроматография — это метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении компонентов между подвижной фазой, называемой элюентом, и неподвижной, через которую протекает элюент.

Основы метода заложены в начале XX в. русским ботаником М. С. Цветом. Пропуская раствор смеси растительных пигментов, придающих листьям растений зеленую окраску, через трубку, заполненную мелкодисперсным CaCO_3 , он наблюдал образование различно окрашенных зон, расположенных по высоте трубки. Цвет назвал совокупность окрашенных зон *хроматограммой*, а сам метод — *хроматографией* (рис. 36.3).

В химии хроматография начала активно применяться в конце 1930-х гг. и в настоящее время является одним из распространенных и весьма эффективных аналитических и препаративных методов.

Вариант, предложенный и разработанный Цветом, основан на различии в способности веществ адсорбироваться, т.е. на различии в распределении вещества между поверхностью адсорбента и элюентом. Этот вид хроматографии называется *адсорбционной хроматографией*.



Рис. 36.3. Образование хроматограммы по Цвету

Наибольшее распространение получила *распределительная хроматография*, основанная на различии в распределении компонентов смеси между элюентом и жидкой неподвижной фазой, нанесенной в виде тонкого (несколько микрометров) слоя на поверхность твердого носителя. В этом случае возможность разделения компонентов определяется различиями в коэффициентах распределения.

Современные аналитические хроматографы представляют собой высокоточные автоматизированные системы с микропроцессорным управлением, способные осуществлять качественный и количественный анализ смесей из пробы в несколько микролитров. Схема такого прибора приведена на рис. 36.4.

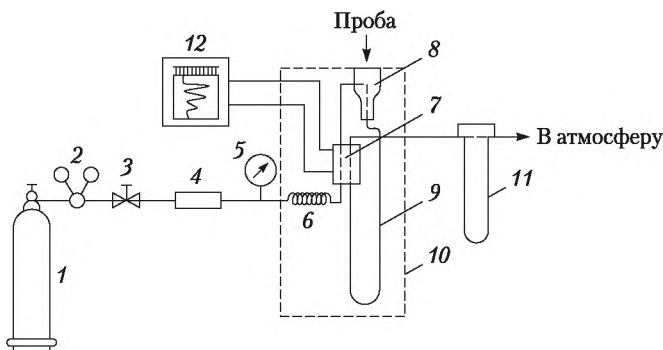


Рис. 36.4. Схема лабораторной хроматографической установки

Газ-носитель из баллона 1 через редуктор 2 и вентиль 3 для тонкой регулировки проходит в хроматограф через осушитель 4. Давление газа на входе в прибор измеряется манометром 5. Внутри хроматографа газ подогревается внутри спирали 6, проходит через один из каналов детектора 7 и попадает в испаритель 8, где в него вводится проба исследуемого вещества. Далее ток газа несет пробу через хроматографическую колонку 9, находящуюся в термостате 10. В колонке проба разделяется на зоны, вновь попадает в детектор и через реометр 11 выходит в атмосферу. Сигнал детектора записывается потенциометром 12.

Принцип работы *газожидкостного хроматографа* заключается в следующем. Введенную пробу испаряют и переносят током газа в колонку, где происходит распределение компонентов пробы между газом и неподвижной жидкой фазой. В конце концов проба полностью переходит в неподвижную фазу, образуя в колонке зону. Чистый газ-носитель, набегая на задний фронт этой зоны, растворяет в себе часть вещества и переносит его вперед вдоль зоны, где оно вновь поглощается неподвижной фазой. Возникает движение вещества по колонке тем более медленное, чем больше коэффициент распределения данного вещества между жидкой и газовой фазами. В процессе перемещения по колонке в соответствии с коэффициентами распределения компонентов пробы исходная зона делится на несколько зон, разделенных чистым газом-носителем. Свойства неподвижной фазы подбирают так, чтобы время прохода компонента пробы через колонку (время удерживания) составляло несколько десятков секунд. Выходя из колонки, газ, несущий теперь уже только один из компонентов с наименьшим временем удерживания, попадает в детектор, который фиксирует выход вещества в виде пика на хроматограмме. Затем из колонки выходят компоненты со все увеличивающимся временем удерживания. Прибор градуируют по стандартным веществам, а затем по времени удерживания определяют качественный, а по площадям пиков — количественный состав пробы.

Ионный обмен. Метод основан на распределении ионов между водным раствором электролита и твердой фазой с развитой поверхностью. Для этой цели химии синтезировали искусственные полимерные вещества, включающие ионогенные группировки и набухающие в воде с образованием гелей. Такие вещества получили название ионообменных смол.

В зависимости от природы полимера, размера пор и характера ионогенных группировок ионообменные смолы могут избирательно поглощать из

раствора определенные ионы — как катионы, так и анионы (такие смолы соответственно называются *катионитами* и *анионитами*). Ионообменные смолы широко используются в гидрометаллургии для извлечения из растворов солей редких элементов (см. параграф 30.1), в очистных сооружениях для удаления вредных примесей из промышленных стоков, для умягчения жесткой воды, для опреснения соленых вод и т.д.

В современных электрохимических методах анализа все большее распространение получает так называемый *стеклянный электрод*, работа которого также основана на распределении ионов между раствором и поверхностью твердой фазы. Между поверхностью электрода, изготовленного из специального стекла, содержащего значительное количество натрия, и водным раствором, в который он погружен, возникает разность потенциалов из-за того, что часть ионов натрия переходит в раствор. Измеряя эту разность потенциалов, после соответствующей калибровки можно определять концентрацию ионов натрия в растворе. На основе соответствующих сортов стекла изготавливают электроды, позволяющие избирательно определять концентрации катионов водорода, калия, натрия и многих других элементов.

36.5. Первичные испытания и выбор схемы анализа

Для выбора схемы качественного и количественного анализа образца после отбора и подготовки пробы проводят ее первичные испытания. Начинать их, конечно, следует с самого простого — наружного осмотра. По цвету, твердости, запаху и другим внешним признакам опытный химик-аналитик может предварительно наметить рациональную схему анализа. Одну из проб (очень небольшую) полезно нагреть на кончике шпателя до красного каления, соблюдая крайнюю осторожность, так как возможны взрыв или выделение ядовитых газов. При нагревании обращаем внимание на то, плавится ли образец, происходит ли его разложение или воспламенение, каков цвет пламени, выделяются ли при этом газы, остается ли твердый остаток.

Представим себе, что к нам на анализ попали два образца: № 1 — белый обломок какого-то не очень прочного строительного материала, очень похожего на обычный мел, и № 2 — бесцветная прозрачная жидкость с неприятным запахом.

В результате нагревания первый образец почти не изменился, но пламя горелки заметно окрашивалось в кирпично-красный цвет. Отсюда мы можем заключить, что образец содержит металлические элементы, предположительно имеет ионную природу и что нам предстоит неорганический анализ. Второй образец сгорел полностью при нагревании, следовательно, он, скорее всего, не содержит металлических элементов. Отнесем его, пока условно, к органическим соединениям, и в этом случае нам предстоит иметь дело с органическим анализом. Следуя далее по пути неорганического или органического анализа, полезно продолжить первичные испытания образцов, в частности исследовать их растворимость в разных растворителях, но рациональный выбор последних будет в этих случаях различным, поэтому мы рассмотрим отдельно анализ неорганических и органических соединений.



36.6. Неорганический качественный анализ

Своеобразие качественного анализа неорганических соединений связано с очень большим числом определяемых элементов. Разработано несколько схем химического качественного анализа, которые, независимо от деталей, основаны на переведении вещества в раствор, последовательном разделении смеси посредством осаждения определенных групп ионов и в конечном счете определении отдельных ионов посредством характерных реакций. Во всех схемах определяемые катионы и анионы делятся на аналитические группы, обычно именуемые по групповому реагенту. Группы отделяют друг от друга, пользуясь различной растворимостью их простых или комплексных солей с разными противоионами при различной кислотности среды.

Классическая *сероводородная схема* анализа катионов основана на различной растворимости хлоридов, сульфидов и карбонатов. Все металлические элементы делятся на пять аналитических групп.

I. Ag, Hg(I), Tl(I) — хлориды и сульфиды малорастворимы в разбавленных кислотах (групповой реагент — соляная кислота).

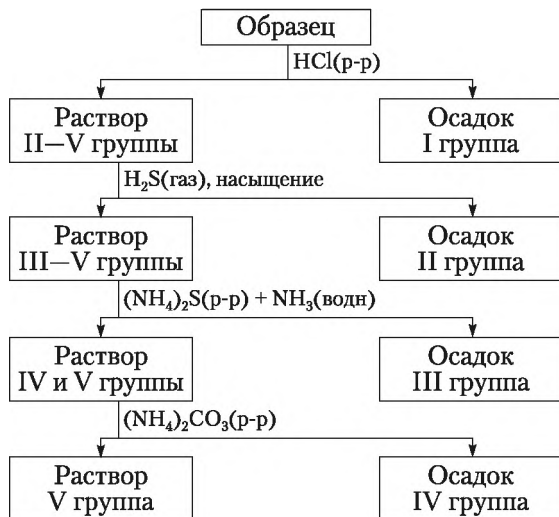
II. Hg(II), Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn — хлориды растворимы, а сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах (групповой реагент — сероводород).

III. Be, Al, Ga, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Zn — сульфиды растворимы в разбавленных кислотах, но нерастворимы в воде и щелочах (групповой реагент — аммиачный раствор сульфида аммония).

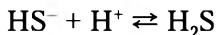
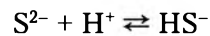
IV. Ca, Sr, Ba, сульфиды растворимы в воде, а карбонаты нерастворимы в присутствии хлорида аммония (групповой реагент — карбонат аммония).

V. Na, K, Mg — не осаждаются всеми перечисленными реактивами. К этой же группе принадлежит ион аммония NH_4^+ (групповой реагент отсутствует).

Общая схема анализа имеет следующий вид.



При осаждении сульфидов концентрацию иона S^{2-} в растворе регулируют, изменяя pH и смещая таким образом положение равновесий



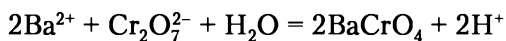
Сначала насыщают сероводородом исследуемый кислый ($\text{pH} \approx 0,5$, $[\text{H}^+] \approx 0,3$ моль/л) раствор и при малой равновесной концентрации ионов S^{2-} осаждают наименее растворимые сульфиды элементов II аналитической группы ($\text{ПР} \approx 10\text{--}22$). После отделения этих осадков раствор нейтрализуют добавкой водного раствора аммиака. При $\text{pH} = 7$ концентрация ионов S^{2-} повышается примерно до $10\text{--}8$ моль/л, и осаждаются более растворимые сульфиды элементов III аналитической группы ($\text{ПР} \approx 10\text{--}12$). Элементы IV аналитической группы осаждают в виде карбонатов.

Вернемся к нашему образцу № 1 и продолжим его испытания. Напомним, что он не окрашен, следовательно, в нем не могут присутствовать такие окрашенные катионы, как Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и анионы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- . Также очевидно, что незачем пробовать растворять строительный материал в воде или выщелачивать его водой: история образца свидетельствует о том, что все водорастворимые компоненты в нем отсутствуют.

Теперь будем действовать систематически в соответствии с вышеприведенной схемой. Делим образец на несколько проб. Сначала надо перевести образец в раствор. Мы легко убеждаемся в том, что он не растворяется в щелочи, но растворяется в соляной кислоте и при этом выделяется газ без цвета и запаха. Скорее всего это CO_2 , и мы имеем дело с карбонатом. Отсутствие осадка в солянокислом растворе говорит об отсутствии катионов группы соляной кислоты (I аналитической группы): Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Tl^+ , образующих малорастворимые хлориды, а также W, Nb, Ta, образующих в этих условиях малорастворимые гидроксиды. Очевидно, что мы не могли ожидать встретить эти элементы в строительном материале. Насыщение полученного раствора сероводородом не приводит к образованию осадка, следовательно, в образце отсутствуют катионы элементов группы сероводорода (II аналитической группы): Hg(II) , Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Ge, Se, Te, Mo.

Следующий этап анализа — добавление раствора аммиака и соли аммония к насыщенному сероводородом раствору — также не приводит к образованию осадка. Это позволяет заключить, что в образце отсутствуют катионы элементов III аналитической группы: Be, Al, Ga и всех переходных *d*- и *f*-элементов. На следующем этапе анализа мы, наконец, получаем осадок под действием группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, следовательно мы имеем дело с элементами IV (карбонатной) аналитической группы: Ca, Sr, Ba.

Чтобы идентифицировать отдельные элементы внутри найденной аналитической группы, мы добавляем к отдельным пробам раствора селективные реактивы на Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Если в растворе присутствует барий, то специфическая реакция на ион Ba^{2+} — добавление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в слабокислом растворе — приведет к образованию желтого осадка BaCrO_4 :

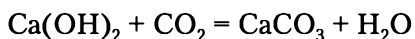


Несколько более растворимый хромат стронция может быть осажден при дополнительном подщелачивании раствором аммиака. В нашем случае эти осадки не появляются, следовательно, в образце могут присутствовать кальций и магний. Добавление к раствору оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приводит к образованию белого осадка, следовательно, в пробе имеется кальций, образующий малорастворимый CaC_2O_4 . Добавление к фильтрату фосфата на-



трия не приводит в образованию осадка, следовательно, ионы магния, дающие малорастворимые фосфаты, в нем отсутствуют. Таким образом, мы находим, что наш образец — это соединение кальция.

Что касается анионов, входящих в состав исследуемого образца, то у нас уже возникло подозрение на присутствие карбоната в связи с тем, что при растворении образца в соляной кислоте выделялся газ без цвета и запаха. Пропустив этот газ через известковую воду — раствор гидроксида кальция, — мы получим осадок и убедимся в том, что это действительно углекислый газ:



В итоге анализ показал, что образец № 1 — это кусок мела.

Кроме классической сероводородной схемы хорошо известны также схемы качественного анализа, основанные на кислотно-основных свойствах катионов металлов и различной растворимости их гидроксидов в зависимости от pH раствора и природы аниона. Определение анионов, в свою очередь, основано на различной растворимости их солей. Различные схемы анализа отличаются друг от друга также способами переведения твердого образца в раствор: можно сразу сплавить образец со щелочью и затем проводить последовательное растворение гидроксидов, а можно последовательно выщелачивать (селективно растворять) отдельные группы катионов водой, кислотами и щелочами.

36.7. Количественный анализ

Современный количественный анализ использует множество различных экспериментальных методов, которые принято делить на химические и инструментальные. Отметим, что это деление в значительной мере условно, так как, например, точное взвешивание (до 10^{-4} — 10^{-6} г) требует применения весьма совершенных аналитических весов, а за изменением pH в ходе титрования можно следить не только с помощью кислотно-основных индикаторов, но и с применением современных pH-метров и других приборов.

Все методы химического анализа основаны на проведении *аналитической химической реакции*, которая должна отвечать определенным требованиям.

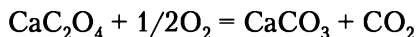
1. Реакция должна идти практически «до конца», т.е. положение равновесия должно быть сильно смещено в сторону образования продуктов.
2. Стехиометрия реакции (соотношение количеств компонентов) должна быть строго определенной и полностью воспроизводимой.
3. Скорость реакции должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить необходимую экспрессность анализа.
4. Момент окончания реакции должен быть определяем экспериментально.

По способам конечного измерения химический количественный анализ делится на весовой (гравиметрический), при котором количество конечного продукта определяется взвешиванием, и объемный (титриметрический), при котором конечная стадия состоит в измерении объема раствора.

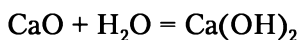
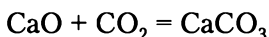
Весовой анализ. Суть весового анализа состоит в том, что в результате проведения аналитической реакции определяемый компонент, содержащийся в известном количестве образца, отделяется от остальной массы,



осаждается и высушивается или прокаливается до постоянного веса, превращаясь при этом в форму взвешивания. Если необходимо, по ходу анализа осуществляется дополнительная очистка определяемого компонента. Например, если нас интересует содержание кальция в нашем образце № 1, мы можем осадить из его солянокислого раствора оксалат кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, промыть осадок раствором оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, высушить и взвесить. Если осторожно прокалить оксалат при 500°C , то мы можем получить другую форму взвешивания CaCO_3 :

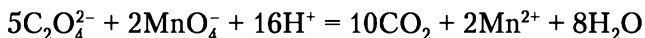


Таким образом, мы фактически пришли к тому же веществу, которое мы получили для анализа, однако в этом случае мы застрахованы от того, что форма взвешивания представляет собой некую неопределенную смесь. Дальнейшее прокалывание CaCO_3 приведет к образованию оксида CaO , который, однако, неудобно применять в качестве формы взвешивания, так как на воздухе он постепенно набирает массу из-за реакций



Титриметрический анализ. Суть титриметрического анализа заключается в определении объема некоторого эталонного раствора, ушедшего на аналитическую реакцию с известным количеством образца. Операция определения этого объема носит название титрования. Смысл титрования заключается в определении точки эквивалентности, в которой количество прилитого к пробе титранта эквивалентно количеству титруемого вещества в пробе. О достижении точки эквивалентности судят по резкому изменению некоторого аналитического признака — цвета индикатора (см. параграф 14.8) или реагента, электрической проводимости раствора и т.д. Если говорить более строго, то точка резкого изменения аналитического признака (конечная точка титрования) не обязательно точно совпадает с точкой эквивалентности (см. рис. 14.2).

В титриметрическом анализе широко используются не только кислотно-основные взаимодействия, но и другие типы аналитических реакций: окислительно-восстановительные, реакции комплексообразования. Например, наше определение кальция в образце № 1 в виде оксалата можно завершить не взвешиванием, а окислительно-восстановительным титрованием оксалата перманганатом калия (перманганатометрия) по реакции



Для этого оксалат кальция осаждают, как и при весовом анализе, промывают, растворяют в соляной или серной кислоте и титруют стандартным раствором перманганата калия. В данном случае не нужен цветной индикатор: появление малиновой окраски перманганат-иона свидетельствует о достижении конечной точки титрования.

В тех случаях, когда при титровании по каким-либо причинам невозможно или нецелесообразно применение индикаторов, конечную точку титрования определяют с помощью одного из инструментальных методов, реагирующих на изменение физико-химических или физических свойств раствора.



Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости раствора. В частности, любая реакция нейтрализации кислоты основанием



состоит в том, что два иона превращаются в практически не диссоциирующую молекулу, в результате чего в точке нейтрализации происходит резкое падение электрической проводимости раствора.

В гл. 16 мы говорили о том, что протекание любой окислительно-восстановительной реакции связано с наличием разности потенциалов двух сопряженных пар окислитель-восстановитель. *Потенциометрическое титрование* основано на измерении изменения такой разности потенциалов в ходе аналитической реакции, а *амперометрическое титрование* — на измерении силы тока в ячейке в зависимости от количества добавленного титранта.

Колориметрическое титрование основано на резком изменении светопоглощения при определенной длине волны (в видимой или ультрафиолетовой области спектра) при достижении точки эквивалентности, т.е. фактически это инструментальное наблюдение за изменением цвета раствора, заменяющее визуальный контроль.

Калориметрическое титрование (которое никак не следует путать с колориметрическим) основано на резком изменении теплового эффекта от прибавления очередной порции титранта в точке эквивалентности.

36.8. Инструментальные методы анализа

Спектральный анализ. В широком смысле слова это название включает целый набор методов качественного и количественного анализа, основанных на использовании спектров испускания (эмиссионных), поглощения, отражения и люминесценции. Исторически и практически наиболее важен классический атомно-эмиссионный спектральный анализ, предназначенный для качественного и количественного элементного анализа вещества. Он позволяет определять практически все элементы периодической системы в широчайшем диапазоне концентраций — от $10^{-7}\%$ мас. (10^{-12} г/л) до десятков процентов (мг/мл). Мы уже встречались с атомно-эмиссионным спектральным анализом в гл. 2 и знакомились со схемой спектрометра, приведенной на рис. 2.4. Метод основан на регистрации и анализе спектра, испускаемого свободными атомами или ионами в области ультрафиолетового или видимого света (длина волны от 150 до 800 нм). При анализе пробу вещества вводят в пламя электрической дуги или в электрическую искру, где происходит ее испарение, атомизация и возбуждение полученных атомов и ионов.

Электрохимические методы анализа. Ряд титриметрических методов анализа с электрохимическим определением точки эквивалентности описан в предыдущем параграфе. Кроме этого существует большая группа методов, в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимического процесса: *кулонометрия* — измерение количества электричества, *потенциометрия* — измерение равновесных разностей потенциалов, *вольт-амперометрия* — измерение тока в зависимости от потенциала электрода.

Особого внимания заслуживает *полярография* — один из вольтамперометрических методов, основанный на получении и анализе кривых ток —

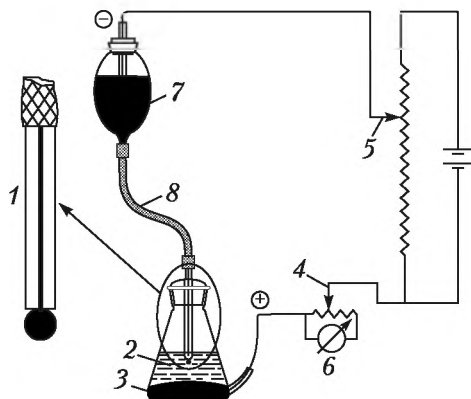


Рис. 36.5. Схема полярографической установки со ртутным капаящим электродом:

1 — капилляр; 2 — исследуемый раствор; 3 — слой ртути; 4, 5 — передвижные контакты; 6 — гальванометр; 7 — груша со ртутью; 8 — шланг

потенциал на электроде из жидкого металла, поверхность которого периодически или непрерывно обновляется (рис. 36.5).

Чаще всего применяется ртутный капаящий электрод. Кривые ток — разность потенциалов (по отношению к электроду сравнения, потенциал которого не изменяется в ходе анализа) снимаются при медленном повышении напряжения. При достижении потенциала восстановления анализируемого вещества происходит увеличение силы тока до некоторой «высоты волны», пропорциональной концентрации этого вещества. Таким образом, можно качественно (по потенциалу полуволны, почти не зависящему от концентрации) и количественно определять любые неорганические и органические вещества, способные к электрохимическим превращениям на электродах. Метод не требует предварительного разделения смесей и обладает высокой чувствительностью — позволяет определять малые концентрации веществ (вплоть до 10^{-6} моль \cdot л $^{-1}$).

Рентгеновский фазовый анализ представляет собой метод качественно и количественного определения фазового состава поликристаллических образцов, основанный на изучении диффракции рентгеновских лучей. Атомы или ионы в кристалле образуют правильную трехмерную решетку, при прохождении через которую рентгеновские лучи, имеющие длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями, испытывают диффракцию. Узлы решетки действуют как центры рассеяния, служащие источниками волн, которые взаимодействуют друг с другом — интерферируют. Удобным способом интерпретации получающейся картины является представление об отражении рентгеновских волн от плоскостей атомов в кристалле.

Согласно закону Брегга — Вульфа отражение происходит при условии, что разность хода между соседними волнами равна целому числу длин волн (рис. 36.6).

Разность хода лучей 1 и 2 составляет $AB + BC = 2d \sin \theta$. Усиление отраженного излучения происходит, если лучи 1' и 2' находятся в одинаковой фазе, т.е. если разность хода равна целому числу длин волн $n\lambda = 2d \sin \theta$.



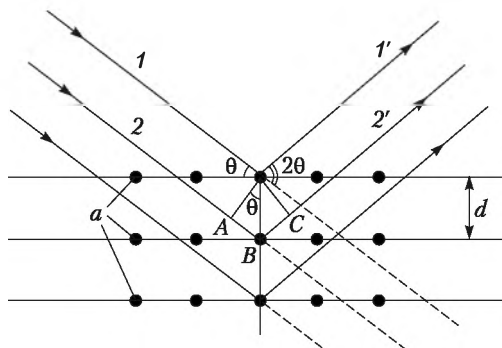


Рис. 36.6. Отражение рентгеновских лучей от кристалла:

a — узлы кристаллической решетки; d — расстояние между плоскостями кристалла

По величинам угла отражения θ и длины волны падающих рентгеновских волн можно определить постоянную решетки (межплоскостное расстояние) d :

$$d = n\lambda / (2\sin \theta).$$

В качестве образца можно также использовать монокристалл, вращающийся вокруг вертикальной оси. В этом случае рентгенограмма состоит из точек, возникающих в тот момент, когда плоскости кристалла оказываются под правильным углом к падающему лучу.

При падении рентгеновского луча на поликристаллический образец многие из мелких кристалликов оказываются под правильным углом к нему и служат источниками отражения, в результате чего формируются отраженные лучи, образующие набор конусов, несущих информацию о наборе межплоскостных расстояний (рис. 36.7).

Рентгенограмма поликристаллического порошка дает информацию о кристаллической структуре и степени кристалличности вещества и может быть использована для качественного и количественного анализа его фазового состава. Для определения качественного состава образца экспериментальные значения межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей отраженных лучей сравнивают со стандартами, что может быть

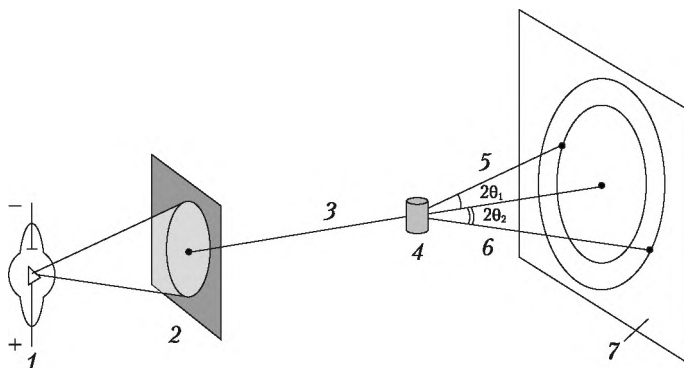


Рис. 36.7. Рентгенограмма поликристаллического порошка:

1 — рентгеновская трубка; 2 — диафрагма; 3 — рентгеновский луч; 4 — образец; 5, 6 — усиленные отраженные лучи, соответствующие разным межплоскостным расстояниям; 7 — фотопленка

сделано с помощью компьютера. Отметим, что рентгеновский фазовый анализ позволяет, например, отличить смесь хлорида натрия и бромида калия от смеси хлорида калия и бромида натрия, что невозможно сделать с помощью классического химического или спектрального анализа.

Количественный рентгеновский фазовый анализ смеси основан на сравнении относительных интенсивностей отражений, полученных от разных фаз.

Отметим, что если исследуемый образец представляет собой монокристалл, то метод дифракции рентгеновских лучей позволяет определить геометрическую структуру кристалла, т.е. взаимное расположение всех атомов или ионов, составляющих его.

36.9. Идентификация органических соединений

Если первичные испытания образца показали, что он летуч (имеет запах) и полностью сгорает при нагревании на воздухе (как мы нашли ранее при испытании образца № 2), то далее он становится объектом органического анализа. Выбор схемы анализа зависит в первую очередь от природы образца и конкретной цели анализа, а также от технической оснащенности лаборатории.

Современный способ анализа органического образца предполагает использование газожидкостной хроматографии, которая обеспечивает не только разделение смеси на компоненты, их качественную идентификацию, но и количественное определение. Еще большие возможности открывает сочетание хроматографии с масс-спектрометрией (хроматомасс-спектрометрия), позволяющее не только разделить, но и надежно идентифицировать индивидуальные составляющие сложных смесей. Применение этих современных методов возможно в хорошо технически оснащенных лабораториях.

Кроме хроматографии существует целый ряд методов, которые можно использовать для первичных испытаний и конечной идентификации органических соединений: измерения физических констант (температуры плавления и кипения, плотности, коэффициента преломления) и спектральных (на них мы остановимся в следующей главе). Подобные характеристики исследуемого вещества сравнивают с соответствующими справочными данными для известных соединений, что может быть выполнено с применением компьютеров и с высокой степенью автоматизации.

Испытание растворимости органических соединений может также принести большую пользу для их идентификации. Как известно, полярные соединения в целом лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. На рис. 36.8 показано, как последовательное применение различных растворителей позволяет довольно просто определить, к какому классу относится испытуемое соединение, какие функциональные группы оно содержит.

Процентное содержание основных элементов в соединении, а иногда и его полный стехиометрический состав находят с помощью *элементного анализа* — качественного и количественного определения элементов-органогенов: С, Н, N, S, галогенов. Для этой цели предназначены специальные приборы — С-, Н-, N-анализаторы (рис. 36.9), использующие процедуру сжигания пробы и дальнейшего определения количеств полученной воды, углекислого газа и оставшегося азота методом газожидкостной хроматогра-



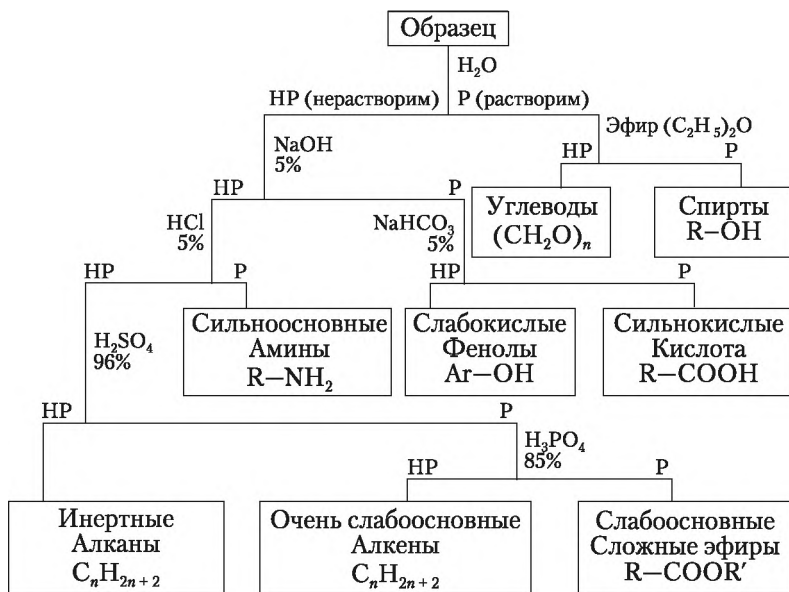


Рис. 36.8

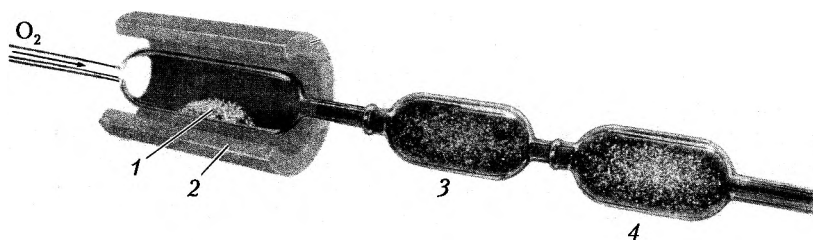


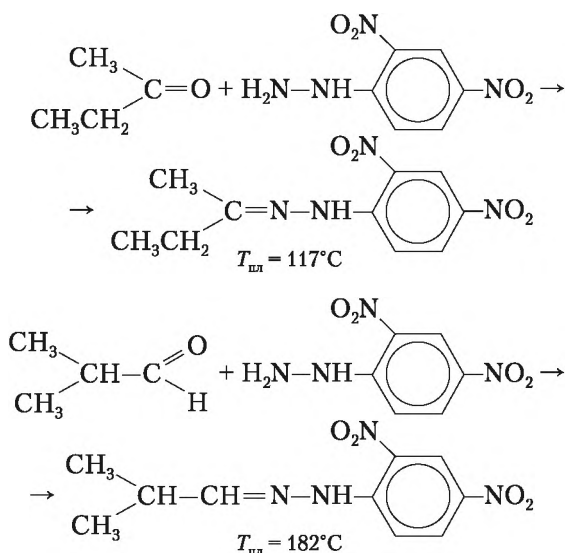
Рис. 36.9. Схема С-, Н-, N-анализатора:

1 — образец; 2 — печь (разрез); 3 — поглотитель паров воды;
4 — поглотитель диоксида углерода

фии. Массовую долю кислорода обычно определяют как остаток после вычитания доли других элементов. Современные анализаторы снабжены компьютером и системой ввода проб.

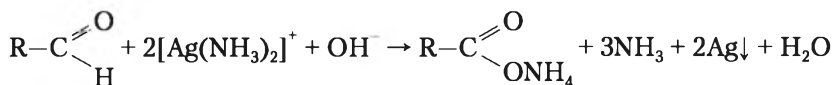
Может, однако, оказаться, что компоненты смеси близки по свойствам и относятся к одному классу по растворимости. Допустим, что мы разделили наш образец № 2 на два компонента и с некоторым удивлением обнаружили, что оба компонента имеют одинаковый элементный состав C_4H_8O , а их спектральные характеристики свидетельствуют о присутствии в них карбонильной группы $>C=O$. Их температуры кипения оказались равными 80 и 64°C. Из справочника мы узнаем, что этим данным соответствуют изомерные карбонильные соединения метилэтилкетон $CH_3COCH_2CH_3$ ($T_{кип} = 79^\circ C$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,3785$, плотность $d_4^{20} = 0,8054$) и изомасляный альдегид $(CH_3)_2CHCO(H)$ ($T_{кип} = 64,2^\circ C$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,3730$, плотность $d_4^{20} = 0,7904$). Показатели преломления и плотности этих соединений очень близки, поэтому их измерение не может окончательно подтвердить предполагаемую идентификацию.

Надежно подтвердить наше предположение можно с помощью химических реакций на карбонильную группу, получив, например, 2,4-динитрофенилгидразоны:



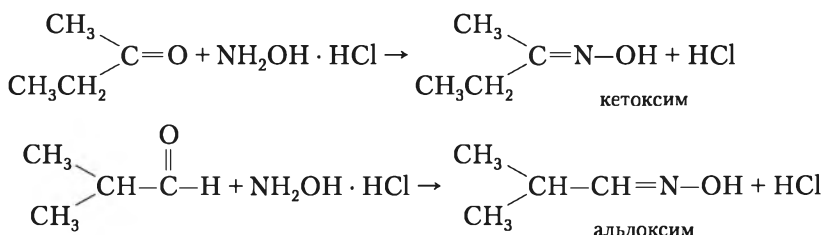
Полученные таким образом производные соединения имеют сильно различающиеся температуры плавления, детально описаны в справочной литературе и могут быть использованы для идентификации исходных соединений хроматографическим методом.

В простейшем случае мы можем идентифицировать альдегид с помощью реакции с AgNO_3 в водном растворе аммиака, приводящей к образованию блестящей пленки серебра на стенке сосуда (реакция серебряного зеркала):



или реакции со щелочным раствором CuSO_4 , дающей красный осадок Cu_2O . Оба этих реагента не взаимодействуют с кетонами.

С помощью реакции оксимирования — образования оксимов при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксиламина — можно определить количество карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в обоих соединениях:



Количество выделившегося хлороводорода определяют любым известным способом, например оттитровывают его раствором щелочи.



Резюме

В предыдущих главах при обсуждении свойств химических соединений мы пользовались данными об их составе и строении. В этой главе говорится о том, как получают данные о составе. Его определяет химический анализ.

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Для веществ, используемых в быту, иногда указывается не содержание примесей, а содержание основного вещества. К какой категории (ч., ч. д. а., х. ч., ос. ч.) вы отнесете поваренную соль, для которой указано, что «содержание основного вещества не менее 99%»?
2. Вам предстоит провести качественный и количественный анализ материала «Смесь сухофруктов для компота». В партии 100 мешков. Как вы проведете пробоподготовку: возьмете пробу из одного мешка, из всех или из нескольких? Какую массу пробы для количественного анализа вы сочтете представительной: 100 г, 1,00 кг, 10,00 кг?
3. Имеется два бесцветных раствора: один содержит катионы Ag^+ и Mn^{2+} , другой — катионы Na^+ и K^+ . Необходимо определить, в каком растворе какие катионы, и доказать наличие именно этих катионов. Как вы считаете, для какого раствора анализ проще и почему?

Аналитические задания

1. Первое требование, которому должна удовлетворять аналитическая реакция, — это прохождение ее «до конца». В то же время в аналитической химии при точном определении концентрации слабых кислот широко используется метод титрования их растворов растворами щелочей, хотя ясно, что вследствие гидролиза образующихся солей такая реакция никак не может протекать до конца. Объясните это противоречие.
2. Поясните, почему при элементном анализе органических соединений непосредственно определяются количества углерода, водорода, азота, но не определяется количество кислорода в составе соединения.



Глава 37

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Изучив материал, изложенный в главе 37, обучающийся должен:

знать

принципы и возможности спектральных методов исследования: ИК, видимой и УФ-спектроскопии, ЯМР, возможности квантово-химических расчетов;

уметь

- выбирать физико-химический метод для исследования геометрической или электронной структуры заданного вещества;

владеть

- идеологией квантово-химических расчетов.

Часто после того, как мы определили состав химической системы методами аналитической химии, возникает вопрос о строении отдельных соединений. Речь может идти о геометрической структуре, т.е. взаимном расположении атомов или ионов, составляющих соединение, и о его электронном строении, т.е. о распределении электронной плотности между атомными ядрами. Неоценимую помощь в решении таких вопросов оказывают так называемые физические методы исследования соединений. Существует очень много физических методов, успешно применяемых для исследования пространственного и электронного строения химических соединений. Все они так или иначе связаны с физическими воздействиями (излучений или полей) на вещество. По характеру этих воздействий физические методы обычно делят на дифракционные и спектральные. В параграфе 36.8 мы познакомились с применением дифракции рентгеновских лучей для определения фазового состава поликристаллических образцов и для определения структуры монокристаллов. В этой главе мы рассмотрим спектроскопические методы исследования и квантово-химические расчеты, помогающие интерпретировать результаты спектральных исследований и дающие самостоятельную полезную информацию о пространственном и электронном строении веществ.

37.1. Спектроскопия

Многочисленные спектроскопические методы исследования вещества основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. В зависимости от характера этого взаимодействия различают спектры поглощения (абсорбционные), излучения (испускания) и рассеяния. И поглощение, и излучение всегда происходят определенными порциями —



квантами, с которыми мы встретились при обсуждении строения атома и атомных спектров испускания (гл. 2).

При регистрации ИК-спектров источником излучения служит нагреваемый электрическим током стержень, а фотоприемником (детектором) — термopаpa (болометр). При регистрации видимых и ультрафиолетовых спектров источниками света обычно служат газоразрядная водородная лампа и лампа накаливания, а фотоприемниками — фотоэлементы или фотодиоды.

Спектр поглощения (рис. 37.1, а) содержит набор полос, получающихся в результате поглощения квантов электромагнитного излучения, имеющих энергию, точно соответствующую разности энергий основного и возбужденных состояний вещества. Интенсивность полос несет информацию о количестве поглощающих частиц (ионов или молекул), т.е. о концентрации вещества.

Спектр излучения (рис. 37.1, б) представляет собой набор полос, соответствующих частотам излучения, испускаемого веществом, находящемся в возбужденном состоянии. Очевидно, что для наблюдения спектров излучения вещество должно быть предварительно переведено в возбужденное состояние, что можно достигнуть воздействием света (фотовозбуждение), электрическим разрядом, химической реакцией или другими путями. Величины частот в спектре излучения несут информацию о квантованных энергиях возбужденных состояний по отношению к основному состоянию.

Рассеяние электромагнитного излучения веществом (рис. 37.1, в) может происходить как без изменения (упругое или рэлеевское рассеяние — по имени английского физика Дж. У. Рэлея), так и с изменением его энергии (неупругое или комбинационное). Во втором случае энергия квантов рассеянного излучения представляет собой сумму или разность энергий квантов падающего излучения и энергий переходов между различными состояниями вещества. Таким образом, спектр комбинационного рассеяния (или рамановский спектр — по имени индийского физика Ч. В. Рамана) содержит информацию о разностях энергий возможных состояний вещества.

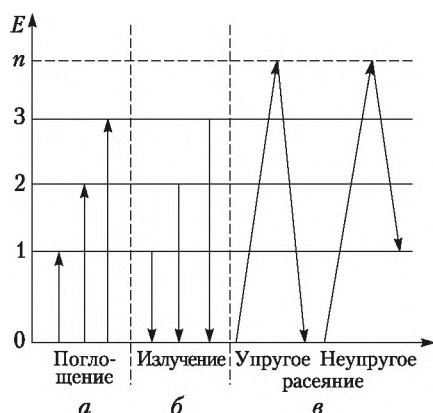


Рис. 37.1. Переходы между энергетическими уровнями вещества:

а — поглощение; б — излучение; в — рассеяние электромагнитного излучения;
0 — основное состояние; 1, 2, 3, ..., n — номер возбужденного состояния

Широкий диапазон электромагнитных излучений принято делить по частоте и, соответственно, энергии кванта на определенные области, показанные на рис. 37.2.

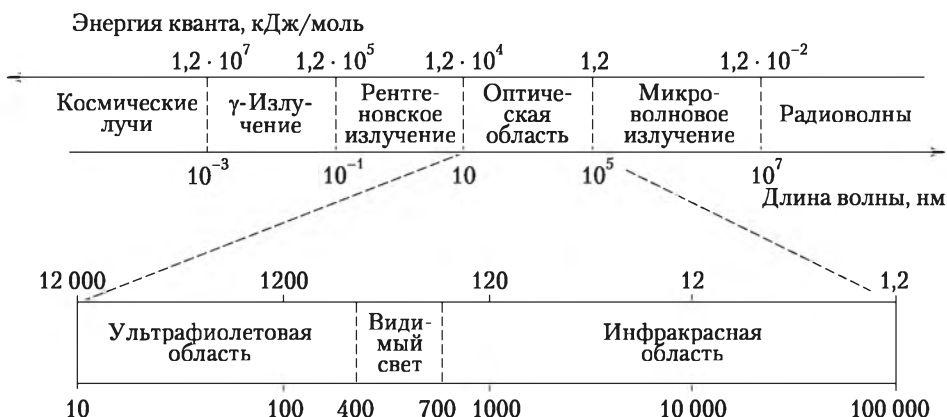


Рис. 37.2. Энергии квантов и длины волн электромагнитного излучения:
оптическая область спектра показана в нижней части схемы в увеличенном масштабе

Из этого рисунка очевидно, что каждая спектральная область имеет свой диапазон частот и свое традиционное название. В зависимости от энергии кванта электромагнитное излучение способно оказывать воздействие на разные атомные или молекулярные процессы, происходящие в веществе, и, соответственно, давать различную информацию о состоянии атомов и молекул.

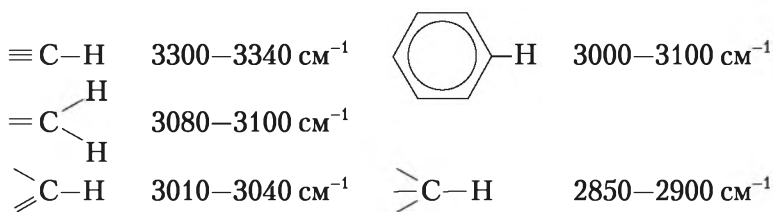
Оптическую область принято подразделять на инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую. В соответствии с этой градацией оптическая спектроскопия подразделяется на инфракрасную (ИК), видимую и ультрафиолетовую (УФ).

Радиочастотная область электромагнитного спектра, используемая радио- и телевизионными станциями, радаром и микроволновыми печами, интересна для нас тем, что в нее по энергии попадают переходы между различными состояниями атомных ядер. Эта область используется, в частности, в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

37.2. Инфракрасная спектроскопия

Энергия кванта инфракрасного излучения (приблизительно от 630 до 160 кДж/моль) сопоставима с энергией колебаний ядер в молекулах и в кристаллах и с энергией теплового движения молекул как целого. Инфракрасная спектроскопия дает очень важную для химика информацию о частотах колебаний ядер, зависящих от строения молекул и кристаллов и от прочности валентных связей. Частоты колебаний определенной пары химически связанных атомов, или так называемых валентных колебаний, обычно лежат в определенных пределах. Например, частоты колебаний С–Н имеют различные диапазоны, зависящие от остальных связей атома углерода, что часто позволяет определять наличие определенных функциональных групп в органическом соединении:





На рис. 37.3 в качестве примера приведен ИК-спектр бензола C_6H_6 , на котором хорошо виден набор характерных частот в области $3000-3100 \text{ см}^{-1}$.

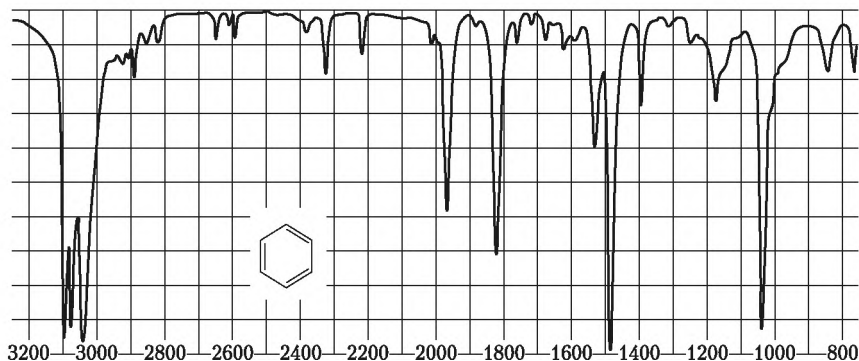


Рис. 37.3. ИК-спектр бензола

Наличие характерных таких частот в ИК-спектре не только свидетельствует о наличии соответствующих групп атомов в исследуемом соединении, но часто позволяет судить об относительной прочности соответствующих связей. Например, частоты валентных колебаний NO-группы, выступающей в качестве лиганда в комплексных соединениях, могут лежать в очень широких пределах — приблизительно от 1200 до 2100 см^{-1} . В этом случае более низкие частоты ($\sim 1200-1600 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о том, что координированная NO-группа близка по состоянию к иону NO^- , изоэлектронно молекуле O_2 и имеющему порядок связи, равный двум (см. параграф 3.5), а более высокие частоты ($\sim 1700-2100 \text{ см}^{-1}$) говорят о состоянии NO^+ и порядке связи, равном трем, как в изоэлектронной молекуле N_2 .

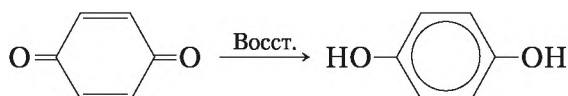
Интенсивность полос поглощения пропорциональна концентрации (парциальному давлению) вещества. Очевидно, что по ИК-спектру можно определять качественный (по наличию характерных полос) и количественный состав смесей (по относительной интенсивности полос). Таким образом, ИК-спектры дают богатую структурную и аналитическую информацию.

Аналогичная информация, дополняющая данные ИК-спектроскопии, может быть получена из спектров комбинационного рассеяния.

37.3. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия

Энергия кванта ультрафиолетового и видимого излучения (приблизительно от 1000 до 100 кДж/моль) сопоставима с разностью энергетических уровней валентных электронов в молекулах и кристаллах, поэтому поглощение такого излучения сопровождается переходами вещества из основного состояния в электронно-возбужденные. На этом основании спектроско-

пию, связанную с поглощением таких квантов, часто называют электронной спектроскопией. Положение полосы поглощения дает информацию об энергии возбужденных состояний, которая зависит от разности энергий между соответствующими вакантной и занятой молекулярными орбиталями. Если в молекуле имеются только σ -связи, то разность энергий верхней занятой и нижней вакантной орбитали обычно достаточно велика и отвечает энергии кванта ультрафиолетовой части спектра. Такие молекулы бесцветны. Примерами могут служить вода, аммиак, предельные углеводороды. Если же в молекуле имеются не очень прочные π -связи, то энергетический разрыв между верхней занятой и нижней вакантной орбиталями может оказаться равным энергии кванта видимого света, и такое вещество будет окрашено. Таковы многие органические красители, молекулы которых содержат делокализованные π -связи, например желтый *пара*-хинон с протяженной π -электронной системой, включающей две карбонильные группы, который может быть восстановлен до бесцветного гидрохинона:



Другими примерами могут служить комплексы переходных металлов. В параграфе 27.2 мы отмечали, что окраска комплексных соединений обусловлена расщеплением энергетических уровней d -электронов в поле лигандов: тем больше это расщепление, тем больше энергия поглощаемых квантов. В качестве примера на рис. 37.4 приведен спектр поглощения водного раствора соли Ti^{3+} , содержащего ионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Раствор окрашен в фиолетовый цвет, что соответствует максимуму поглощению в области 500 нм (энергия кванта ≈ 240 кДж/моль). Это поглощение обусловлено переходом d -электрона титана с t_{2g} на e_g подуровень в октаэдрическом аквакомплексе титана (см. параграф 27.2). Энергия поглощенного кванта равна величине расщепления энергии d -электронного уровня $\Delta_{\text{окт}}$.

Очевидно, что ультрафиолетовая и видимая спектроскопия дает полезную информацию о строении соединений и характере химических связей в них и, конечно, может быть использована для качественного и количественного анализа.

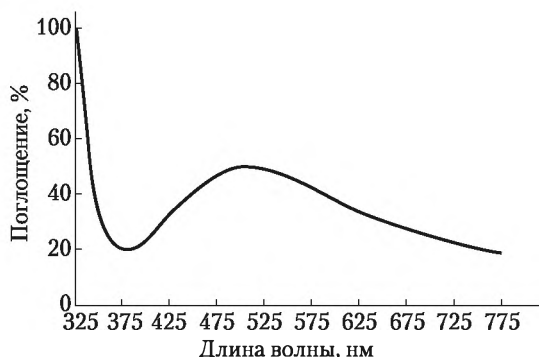


Рис. 37.4. Спектр поглощения водного раствора соли Ti^{3+} , содержащего ионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

37.4. Ядерный магнитный резонанс

До сих пор, знакомясь с оптической спектроскопией, мы имели дело с дискретными уровнями, расстояние между которыми определяется исключительно внутренним строением вещества. Наряду с такими методами исследования существуют спектроскопические методы, изучающие переходы между дискретными уровнями энергии, положение которых зависит от магнитного поля, приложенного к образцу. Не только электроны, но и ядра некоторых атомов имеют собственный магнитный момент, обусловленный наличием ядерного спина. Различные ориентации ядерного магнитного момента по отношению к внешнему магнитному полю отвечают разным энергиям системы. Переходы между такими квантованными уровнями изучает спектроскопия *ядерного магнитного резонанса* (ЯМР). Переходы между уровнями, обусловленными разными положениями электронного магнитного момента в парамагнитных веществах по отношению к магнитному полю, являются предметом *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). Методы спектроскопии ЯМР и ЭПР имеют много общего: близкая физическая природа возникновения спектров и одинаковые принципиальные схемы приборов. Однако далее мы ограничимся рассмотрением только ядерного магнитного резонанса как более универсального метода, нашедшего в настоящее время широчайшее применение в химии. Наиболее часто спектры ЯМР получают на ядрах: ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C , ^{11}B , ^{17}O , ^{15}N , ^{59}Co . Практически в любом соединении можно найти ядра, дающие информативный спектр ЯМР, более того, спектры одного и того же соединения, снятые на нескольких разноименных ядрах, дают особенно богатую информацию.

Спин ядра характеризуется ядерным спиновым квантовым числом I , которое может иметь значения, кратные $1/2$. Например, спин протона составляет $1/2$, спин ядра ^{11}B — $3/2$. По отношению к определенному направлению в пространстве, в частности по отношению к внешнему магнитному полю, спин ядра может иметь лишь определенные квантованные ориентации, причем разным ориентациям соответствует разная энергия. В соответствии с квантовой механикой, число разрешенных ориентаций равно $2I + 1$, а расстояния между отдельными энергетическими уровнями, возникающими в магнитном поле, пропорциональны его напряженности. Переходы между отдельными уровнями могут происходить при поглощении квантов электромагнитного излучения, имеющих энергию, точно соответствующую разностям между этими уровнями. Обычно образец непрерывно облучается слабым радиочастотным излучением (частота порядка сотен мегагерц), а напряженность приложенного магнитного поля плавно меняется с помощью электромагнита. При этом последовательно создаются резонансные условия для различных ядер и регистрируется спектр поглощения радиоизлучения.

Примеры спектров ЯМР метилового и этилового спиртов приведены на рис. 37.5.

Эти спектры получены на ядрах водорода — протонах. Атомы водорода в том или ином химическом окружении (в группах $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_3$) дают несколько различные сигналы, положение которых характерно для соответствующих групп. Эти различия связаны с различиями в электронной плотности вокруг разных протонов, по-разному экранирующей прото-



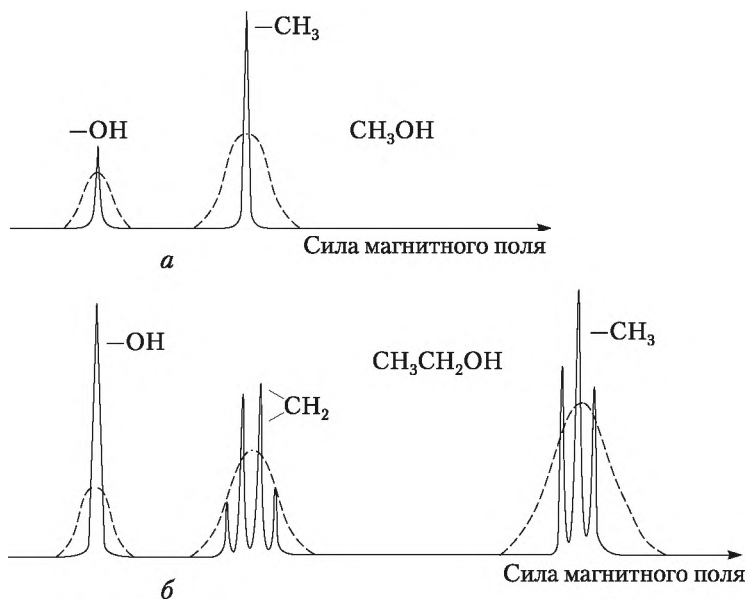


Рис. 37.5. Примеры спектров ЯМР:

а — метиловый спирт; *б* — этиловый спирт;
пунктиром изображены спектры низкого разрешения

ны от действия приложенного внешнего магнитного поля. Сравнивая полученный спектр со спектром известного стандартного вещества, можно определить наличие определенных функциональных групп в исследуемом соединении.

- Положение сигнала протонов в разных группах по отношению к сигналу стандарта называется **химическим сдвигом** протона в соответствующей группе.

Интенсивность каждого сигнала (площадь пика) пропорциональна числу соответствующих протонов, что позволяет не только выполнить количественный анализ образца в целом, но и определить количество протонов в разных функциональных группах, если мы исследуем неизвестное вещество.

В зависимости от характера образца и условий съемки ЯМР спектры могут состоять из относительно широких или узких полос, показанных на рис. 37.5 пунктиром и сплошными линиями, соответственно. Широкополосные спектры называются спектрами высокого разрешения, а узкополосные — низкого. В спектрах высокого разрешения полосы, соответствующие отдельным группам протонов (или других одноименных ядер), могут быть дополнительно расщеплены за счет магнитного взаимодействия ядерных спинов этих протонов со спинами соседних ядер. В таких случаях говорят, что в спектре появляется тонкая структура, анализ которой дает важную дополнительную информацию о взаимном расположении разных функциональных групп, т.е. о пространственной структуре исследуемых соединений.



37.5. Квантово-химические расчеты

Обсуждая электронное строение молекул, нельзя не сказать несколько слов о квантово-химических расчетах. Совсем недавно такие работы могли выполнять только специалисты в крупных вычислительных центрах. В настоящее время квантово-химические расчеты стали доступными химикам всех специальностей, не имеющим специальной углубленной теоретической подготовки, а наличие хорошо разработанных и достаточно простых в обращении программных комплексов и возросшие возможности компьютеров позволяют использовать при этом персональные компьютеры и стандартные методики.

Современные квантово-химические методы чаще всего основаны на методе молекулярных орбиталей (см. параграф 3.4), причем могут быть использованы либо неэмпирические его варианты, либо полуэмпирические. В первом случае исходными данными служат химическая формула соединения, его предполагаемая структура и информация об орбиталях атомов, из которых строится молекула. Во втором случае дополнительно требуются некоторые параметры, определяемые обычно из данных атомной спектроскопии. Расчет позволяет определить пространственное строение молекул, распределение электронной плотности в них, порядки химических связей и эффективные заряды атомов, уровни энергии электронов, а также вычислить частоты и интенсивности полос в электронных и колебательных спектрах, термодинамические характеристики соединений и даже моделировать механизмы некоторых химических реакций. При этом одним из главных достоинств квантово-химических методов остается то обстоятельство, что они дают возможность с единых позиций интерпретировать результаты разнообразных по своей сути экспериментов, дающих информацию о строении и энергетике соединений и о природе связей в них. С этой точки зрения можно сказать, что квантово-химический подход становится языком современной химии.

Чем проще исследуемое соединение, тем более точны и надежны результаты вычислений, поэтому для многоатомных многоэлектронных систем, включающих десятки и сотни атомов, реально доступны лишь приближенные полуэмпирические расчеты. В таких случаях целесообразно рассматривать серии родственных соединений и максимально использовать сравнение с известными экспериментальными данными.

В качестве примера на рис. 37.6, *а* приведены результаты типичного расчета электронного строения молекулы формальдегида H_2CO неэмпирическим методом МО.

На рисунке приведены экспериментальные значения длин связей и углов между связями, расчет полностью воспроизводит их в пределах точности эксперимента. Другие результаты расчета: эффективные заряды атомов q и порядки связей W , также приведенные на рисунке, хорошо согласуются с простыми представлениями об sp^2 -гибридизации атома углерода в молекуле формальдегида, двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и относительными электроотрицательностями атомов водорода, углерода и кислорода. Рисунки 37.6, *б* и *в* дают наглядное представление об общем распределении электронной плотности и виде π -орбитали, связывающей атомы C и O в молекуле формаль-

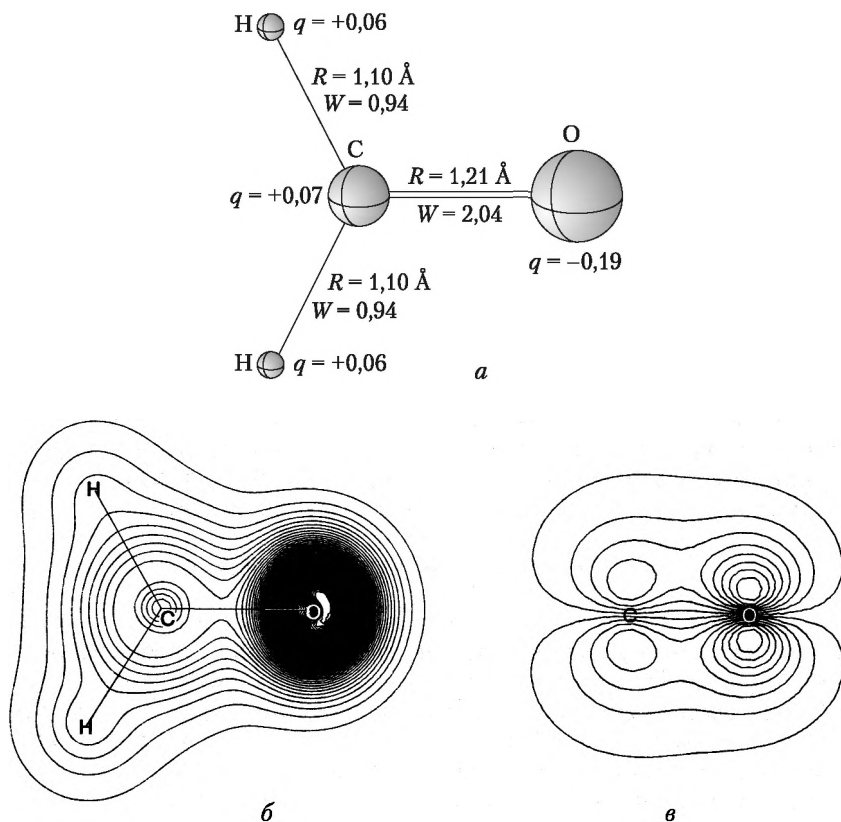


Рис. 37.6. Пример результата квантово-химического расчета:

a — результаты расчета электронного строения молекулы формальдегида H_2CO неэмпирическим методом МО; R — экспериментальные значения длин связей; q — эффективные заряды атомов; W — порядки связей; *б* — распределение электронной плотности в плоскости молекулы; *в* — электронная плотность на π -орбиталях, связывающей атомы C и O в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы

дегида. Подобный расчет для не очень сложных молекул может быть выполнен за короткое время на обычном персональном компьютере.

Квантово-химические расчеты особенно полезны в тех случаях, когда экспериментальное исследование затруднено или вообще невозможно, например для неустойчивых частиц типа O_2^{2+} или FN_3 . В то же время именно метастабильные соединения являются потенциальными энергоносителями и представляют особый интерес для создания наиболее мощных аккумуляторов химической энергии, поэтому квантово-химические расчеты незаменимы при поиске новых перспективных ракетных топлив и рабочих тел для лазеров.

Резюме

Строение вещества определяется, как правило, набором различных физико-химических методов. В кратком учебнике нет возможности даже перечислить этот набор, поэтому мы остановились на трех наиболее широко используемых в современных исследованиях.



Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Любой спектр поглощения дает информацию о положении и интенсивности полос. Какая из этих характеристик более важна для качественного анализа, а какая — для количественного?
2. Что общего между спектрами поглощения, испускания и рассеяния?
3. Какой переход — вращательный, колебательный или электронный — определяет цвет ваших прекрасных глаз?
4. Как вы считаете, в каком случае частота валентных колебаний больше — в молекуле O_2 , ионе O_2^- или ионе O_2^{2-} ?

Аналитические задания

1. В спектре ЯМР на протонах молекулы 1,2-дихлорэтана CH_2Cl-CH_2Cl наблюдается только один сигнал. Объясните, почему это обстоятельство является однозначным доказательством того, что атомы хлора в этой молекуле присоединены к разным атомам углерода.
2. Предложите схему, характеризующую различия между спектрами поглощения, испускания и рассеяния.





Раздел VIII

ХИМИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭКОЛОГИИ





Глава 38

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Изучив материал, изложенный в главе 38, обучающийся должен:

знать

- основные продукты многотоннажных химических производств;
- основные принципы химических производств на примерах синтеза серной и азотной кислот, гидроксида натрия, хлора и органических соединений;

уметь

- предложить приемлемый способ синтеза заданного вещества;

владеть

- представлениями о путях создания безотходных производств;
 - о разнообразии металлургических процессов.
-

Невозможно представить себе существование современного общества без химических производств. Из природного сырья в результате разнообразных технологических процессов создается огромное многообразие промышленных продуктов и материалов. По мере развития цивилизации расширялся диапазон исходных природных материалов: первоначально это были вода и воздух, флора и фауна, силикаты и немногие другие минералы. Позднее к ним прибавились каменная (поваренная соль) NaCl , самородные металлы (золото, серебро, медь, ртуть), уголь и нефть, известняк — вещества, встречающие в природе в готовом виде. Современный же этап характеризуется тем, что человек значительно расширил ассортимент основных видов исходных материалов, добавив к нему железные руды, океаническую воду, фосфатные породы, гипс (CaSO_4), боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), серу, калийные соли, урановые, медно-никелевые, свинцовые руды и многие другие виды минерального и органического сырья.

Производство строительных материалов, металлургическая, нефтехимическая, химическая промышленность и многие другие отрасли промышленности перерабатывают эти относительно немногочисленные виды сырья в массу разнообразных полезных продуктов. Основные продукты химической промышленности — многотоннажного неорганического и органического синтеза — перечислены в табл. 38.1 в порядке уменьшения тоннажа.

Рассмотрим кратко основные принципы производства наиболее важных металлов и некоторых продуктов химической промышленности.

Основные продукты химической промышленности

Продукт	Мировое производство, млн т/год ¹	Способ производства	Основное применение
Серная кислота	160	Сжигание серы до SO_2 , окисление SO_2 до SO_3 , взаимодействие с водой	Производство удобрений, металлов, химических реактивов, нефтепереработка
Аммиак	150	Каталитическая реакция азота и водорода	Производство удобрений, пластмасс, синтетических волокон и смол
Этилен	110	Крекинг нефти и природного газа	Производство пластмасс, синтетических волокон, антифризов, растворителей
Азот	75	Перегонка сжиженного воздуха	Производство аммиака, защита от окисления, замораживание пищевых продуктов
Пропилен	70	Крекинг нефти и продуктов нефтепереработки	Производство пластмасс, синтетических волокон, растворителей
Кислород	60	Перегонка сжиженного воздуха	Производство стали и сплавов, реакции окисления в химической промышленности
Гидроксид натрия	60	Электролиз водного раствора NaCl	Производство химических реактивов, алюминия, целлюлозы, бумаги, очистка нефти
Хлор	45	Электролиз NaCl , вторичная переработка хлоридов	Производство химических реактивов, пластмасс, целлюлозы, бумаги, растворителей
Карбонат натрия	25	Взаимодействие NaCl , CaCO_3 и NH_3	Производство стекла, химических реактивов, целлюлозы, бумаги
Оксид кальция	40	Обжиг известняка	Производство стали, огнеупоров, целлюлозы, бумаги, водоподготовка

38.1. Металлургия

Мы уже встречались с получением отдельных металлов: в параграфе 16.7 речь шла об электровосстановлении алюминия и других активных металлов, а получение титана, хрома, марганца, железа и меди кратко описано в гл. 28. Здесь же мы остановимся на общих проблемах, связанных с металлургией.

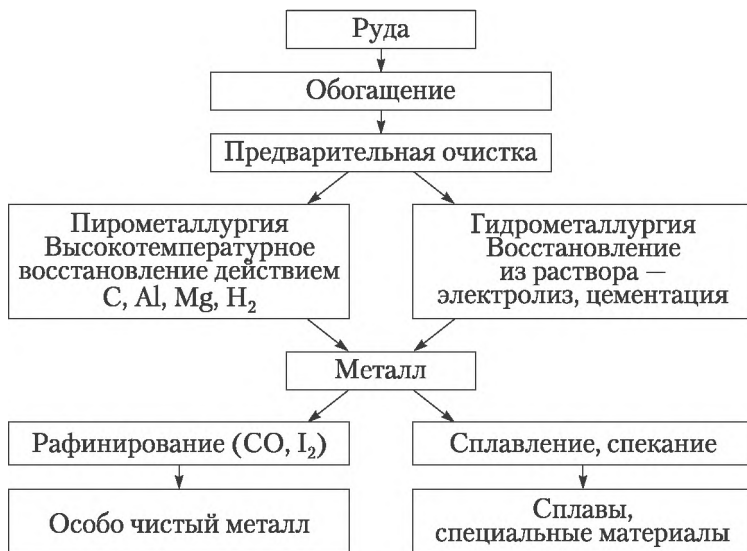
Предметом металлургии является химия руд и минералов, из которых извлекаются металлы. Некоторые металлургические процессы, например извлечение золота, меди и железа из руд, имеют многовековую историю, в то время как получение из морской воды магния и других металлов, выделение из руд отдельных изотопов урана или многотоннажное производство плутония в ядерных реакторах основаны на новейших достижениях химии и физики.

¹ Оценочные данные на первое десятилетие XXI в.



Промышленное получение металла начинается с выбора руды, из которой этот металл экономически выгодно извлекать. Как ни странно, далеко не всегда самая богатая руда оказывается лучшей в экономическом отношении. Например, алюминий получают из бокситов, содержащих 40–60% Al_2O_3 , хотя содержание алюминия в глинах или гранитах может быть больше (до 70% Al_2O_3), но их предварительная механическая и химическая переработка дороже — они *менее технологичны*.

Даже в самых, казалось бы, простых случаях руда проходит долгий и сложный путь перед тем, как превратится в конечный продукт — промышленный металл. Весьма упрощенно этот путь представлен на следующей схеме:



На рис. 38.1 показана принципиальная схема флотационной установки для обогащения полисульфидной медно-никелевой руды.

Если руда бедная, содержит мало нужного элемента, то процесс начинается с *обогащения*, которое часто включает и *селекцию* (разделение) руд разных металлов. Для этой цели часто применяют *флотацию* — метод, основанный на различии в смачиваемости частиц минералов, содержащих добываемый металл, и окружающей их пустой породы (обычно — смесь силикатов).

Тонко измельченная руда смешивается с маслом и взбалтывается в воде с добавками специальных поверхностно-активных веществ, через которую продувается сжатый воздух. Более легкие, плохо смачиваемые частицы сернистых минералов, покрытые маслом, поднимаются вверх и вытекают из сосуда вместе с пеной, а хорошо смачиваемые частицы силикатов осаждаются на дно. С помощью селективной флотации с применением избирательных флотационных реагентов, регулирующих переход в пену отдельных металлов, во многих случаях успешно разделяют полиметаллические руды.

После обогащения, в зависимости от химической формы, в которой находится металлический элемент, следуют либо процессы обжига — перевода сульфидов, арсенидов, карбонатов в оксиды, либо (для оксидов) — непо-

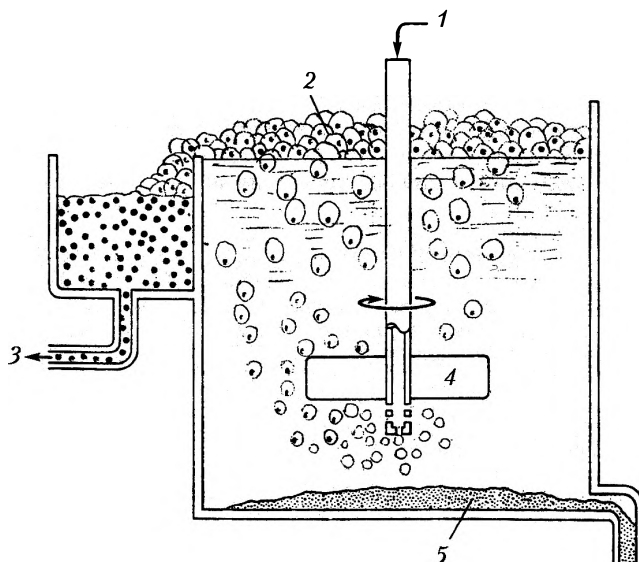


Рис. 38.1. Схема флотационной установки:

1 — сжатый воздух; 2 — пена; 3 — обогащенная руда; 4 — мешалка; 5 — пустая порода

средственно восстановление. В зависимости от свойств металла и требований к чистоте конечного продукта восстановление осуществляется либо нагреванием с углеродом (углем, сажей), водородом, алюминием или магнием — это пирометаллургические процессы, либо в растворе электрическим током или цементацией (под действием металла, более активного, чем выделяемый) — это гидрометаллургические процессы. Несколько особый случай представляет электровосстановление из расплава — таким путем получают металлы 1-й и 2-й групп и алюминий.

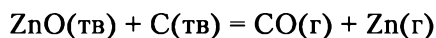
Ниже приведена сводка наиболее распространенных металлургических процессов, лежащих в основе промышленного восстановления соединений металлических элементов до простых веществ — металлов.

Металлургический процесс	Элемент
Электролиз расплавов природных соединений или продуктов их предварительной обработки	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc
Электролиз водных растворов или цементация	Cr, Co, Ni, Cu, Zn
Металлотермия — восстановление металлическим Al, Mg, Ca	Ca, Ti, V, Cr, Mn
Восстановление углеродом (углем или коксом)	Fe, Zn
Металлы встречаются в самородном виде или получаются при прокаливании руды	Hg, Ag, Au, Pt

Самый дешевый восстановитель, применяемый в *пирометаллургических процессах*, — это углерод. Он используется в тех случаях, когда не требуется высокая чистота металла и когда восстановление оксида до металла идет при технологически приемлемых температурах. С точки зрения термодинамики углерод может быть применен для восстановления многих оксидов металлов при условии подбора оптимального температурного режима.



Так, восстановление красной цинковой руды ZnO проводится при высокой температуре, и цинк образуется в газообразном состоянии (температура кипения цинка — 906°C):



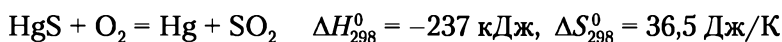
При этой реакции число молей газа увеличивается на 2 ед., и соответственно возрастает энтропия: $\Delta S_{298}^0 = 309,1$ Дж/К. Реакция эндотермическая ($\Delta H_{298}^0 = 371$ кДж), но благодаря такому повышению энтропии при температуре выше $\sim 900^\circ\text{C}$ ее энергия Гиббса становится отрицательной, однако уже выше 700°C давление паров цинка достаточно для практической реализации его отгонки. Относительно высокая летучесть цинка используется далее для его очистки фракционной перегонкой в вакууме.

Кроме углерода в качестве восстановителей в пирометаллургии применяются также алюминий, магний и иногда кальций. Стандартная энтальпия образования оксида алюминия составляет -1676 кДж/моль или -559 кДж в расчете на $1/3$ моля, т.е. на 1 моль атомов кислорода. Для оксида магния $\Delta H_{f,298}^0$ еще ниже: -608 кДж/моль. Энтальпии образования оксидов переходных металлов лежат в диапазоне от -1908 для Sc_2O_3 (-636 на 1 моль атомов кислорода) до -162 кДж/моль для CuO . Поэтому восстановление алюминием и магнием можно, в принципе, применять для всех этих металлов, кроме скандия. На практике алюминотермию используют для получения ванадия, хрома и марганца.

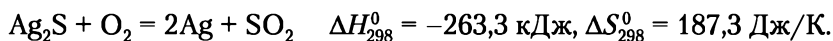
Специальные приемы позволяют применять алюминотермию даже для восстановления оксидов с более отрицательной энтальпией образования, чем у оксида алюминия (в расчете на 1 моль атомов кислорода). В частности, восстановление CaO ($\Delta H_{f,298}^0 = -608$ кДж/моль) алюминием можно осуществить при высокой температуре в вакууме. В этом случае равновесие реакции будет сдвинуто в сторону образования летучих продуктов, удаляемых из сферы реакции. Этот способ позволяет получать достаточно чистый кальций, который имеет температуру кипения 1495°C , и, соответственно, более летуч, чем алюминий, имеющий температуру кипения 2520°C .

Водород как восстановитель применяется при получении таких платиновых металлов, как рутений и осмий, а также кобальта.

При обжиге сульфидов и других бинарных соединений наименее активных металлов (ртуть, серебро, платина и золото) неметаллы дают летучие оксиды, а металлы восстанавливаются. Такие процессы сопровождаются ростом энтропии и оказываются термодинамически выгодными при невысоких температурах. Таковы, например, обжиг киновари



или сульфида серебра (акантита или аргентита)



В случае рассеянных элементов большое внимание приходится уделять обогащению руд, разделению полезных продуктов и их очистке. Сочетание этих процедур с восстановлением металлов легче осуществить гидрометаллургическими методами. Их, в частности, применяют при получении хрома, кобальта, меди и цинка. Собственно восстановление металлов из рас-

творов осуществляется электрическим током или цементацией — осаждением металла с более высоким потенциалом восстановления на металле с более низким потенциалом.

Например, после обработки медных руд серной кислотой медь выщелачивается — переходит в раствор в виде ионов Cu^{2+} (водн), стандартный потенциал восстановления которых до металла равен $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$. Медь может быть выделена из раствора электролизом или цементацией на железе как достаточно недорогом восстановителе, имеющем потенциал восстановления $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$.

Электролизом кислого водного раствора можно выделить и многие другие металлы (кобальт, никель, хром, цинк), несмотря на то, что потенциалы их восстановления отрицательны (см. таблицу в параграфе 16.4) и при электролизе получается водород. В некоторых случаях (например, при выделении хрома) действительно одновременно образуется и водород, который частично поглощается образующимся хромом, в результате чего металл становится пористым. Этот недостаток, а также лишний расход электроэнергии на получение водорода компенсируются тем, что после удаления водорода нагреванием сам хром переходит в другую модификацию, обладающую большей твердостью. В других случаях положение спасает перенапряжение выделения водорода (см. параграф 16.6). В частности, если сернокислый раствор не содержит примесей, снижающих высокое перенапряжение выделения водорода, то из него удастся осадить цинк ($E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760 \text{ В}$) без заметного выделения водорода.

Для полноты картины отметим, что в гидрометаллургических процессах используется не только выделение самих металлов из растворов, но и осаждение их малорастворимых соединений сероводородом, сульфидами, диоксидом углерода и другими реагентами.

Скандий, так же как и алюминий и наиболее активные металлы 1-й и 2-й групп, получают электролизом расплавов (см. рис. 16.5).

Для получения чистого металла после восстановления применяются разнообразные, часто весьма сложные процессы дополнительной очистки — *рафинирования*. Например, мы уже видели, что для получения особо чистого титана используют термическое разложение тетраиодида титана (см. параграф 28.1). Иодидное рафинирование применяется также при очистке хрома, циркония, тантала и олова.

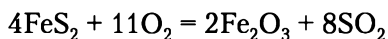
Полезно отметить, что важным промышленным источником металлов является переработка вторичного сырья: так, в настоящее время автомобильная промышленность США получает около половины потребляемой стали в результате переплавки старых автомобилей, также регенерируется больше 60% алюминия. Быстро растущая вторичная переработка металлов опирается на исключительно разнообразную технологию, которая в значительной мере зависит от характера перерабатываемых изделий и подчас представляет собой сложнейшую и увлекательную задачу для химиков.

38.2. Производство серной кислоты

Сильную нелетучую серную кислоту можно назвать главным продуктом многотоннажного неорганического синтеза. Она производится в огромных количествах (около 160 млн т в год) и применяется в производстве удобре-

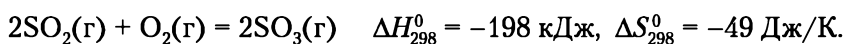


ний (суперфосфата, в первую очередь), металлов, бумаги и многих реактивов, при очистке нефти, используется в кислотных (автомобильных) аккумуляторах. Сырьем для ее производства служат сера, сульфидные руды (например, пирит FeS_2), ангидрит или гипс (CaSO_4). Сырье обжигается (CaSO_4 в присутствии углерода), в результате чего образуется диоксид серы SO_2 :



Эффективная реализация гетерогенной реакции твердое вещество — газ достигается применением вращающихся печей или печей с «кипящим слоем». *Принцип кипящего слоя* — один из важных принципов организации химико-технологических процессов. Он заключается в том, что газы, принимающие участие в реакции, продуваются снизу вверх через отверстия внизу аппарата, а находящиеся внутри него твердые вещества при этом находятся во взвешенном состоянии — как бы «кипят». Гетерогенная реакция протекает в самом кипящем слое, где обеспечивается хороший контакт между фазами.

Далее следует окисление диоксида серы кислородом воздуха:



Эта реакция термодинамически достаточно выгодна, но при технологически приемлемых температурах (около 450°C) она идет медленно, поэтому требуется применение катализатора. Последняя же стадия растворения серного ангидрида

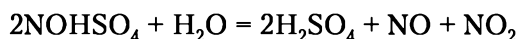
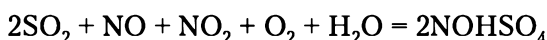
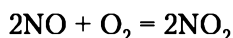


не только выгодна термодинамически, но и протекает с достаточной скоростью. По типу катализаторов окисления диоксида серы и методике их применения различают два способа производства серной кислоты: контактный и камерный.

При *контактном* способе очищенный и осушенный диоксид серы в смеси с воздухом пропускают в контактной печи при температуре около 450°C над катализатором (оксиды ванадия, металлическая платина). Образующийся триоксид серы пропускают в концентрированную серную кислоту.

Как очевидно из рис. 38.2, при этом способе реализуются такие важные принципы химической технологии, как *непрерывный* процесс и использование *противотока*.

При *камерном* способе в качестве катализаторов применяются газообразные оксиды азота NO и NO_2 . В футерованной свинцом камере осуществляется довольно сложное взаимодействие между диоксидом серы, оксидами азота, кислородом и водой:



Этот процесс начинается с очень быстрой гомогенной реакции окисления оксида азота(II) до оксида азота(IV), затем эти два оксида при взаимо-



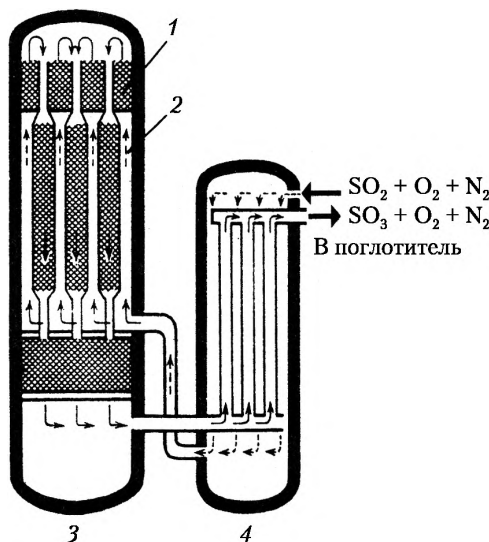
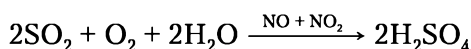


Рис. 38.2. Контактный способ производства серной кислоты:

1 — катализатор; 2 — нагретая газовая смесь; 3 — контактная печь; 4 — теплообменник

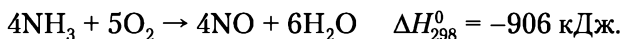
действию с диоксидом серы, кислородом и водой дают промежуточное соединение — нитрозилсерную кислоту NOHSO_4 . Ее можно рассматривать как производное серной кислоты, в котором один ион водорода замещен катионом нитрозония NO^+ (см. параграф 23.3). Последняя стадия — реакция нитрозилсерной кислоты с водяным паром дает целевой продукт — серную кислоту и регенерирует оксиды азота, которые таким образом выступают в суммарном процессе в качестве катализатора:



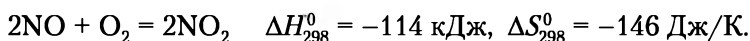
38.3. Производство азотной кислоты

Хотя масштабы мирового производства азотной кислоты приблизительно в пять раз меньше, чем серной, она также принадлежит к важнейшим продуктам химической промышленности и широко применяется в производстве удобрений, красок и лаков, пластмасс, химических волокон, лекарств и взрывчатых веществ. Процесс ее получения заключается в каталитическом окислении аммиака до оксида азота(II), который далее окисляется до NO_2 с последующим взаимодействием с водой.

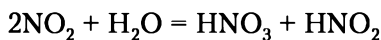
Сначала смесь аммиака с воздухом ($\approx 1 : 9$) быстро пропускают под давлением над платиновым катализатором:



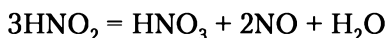
В результате такого контролируемого сжигания аммиака развивается температура около 850°C . После охлаждения создаются условия для дальнейшего экзотермического окисления оксида азота(II) до оксида азота(IV), идущего с уменьшением числа молей газа и, следовательно, с уменьшением энтропии:



Далее, используя принцип противотока, полученный газ пропускают через башню с насадкой из молотого кварца, по которому стекает вода. При этом образуется смесь азотной и азотистой кислот:



По мере увеличения концентрации кислот в растворе азотистая кислота разлагается с образованием дополнительного количества целевого продукта — азотной кислоты:

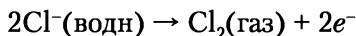


38.4. Производство гидроксида натрия и хлора

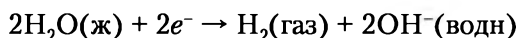
Современный способ производства гидроксида натрия одновременно является и основным способом получения хлора — речь идет об электролизе водных растворов поваренной соли, которая, в свою очередь, вырабатывается в основном из природных залежей каменной соли в количестве миллионов тонн в год.

На рис. 38.3 схематически показан один из вариантов электролиза насыщенного раствора поваренной соли — так называемый мембранный процесс.

На аноде, изготовленном из никеля или нержавеющей стали, происходит окисление хлоридного иона до свободного хлора:



а на катоде из активированного титана — восстановление воды с образованием газообразного водорода и гидроксидных ионов:



Совместное производство гидроксида натрия и хлора — это типичный пример реализации одного из принципов современной безотходной технологии — *комплексной переработки сырья*. Оба эти вещества входят в первую десятку продуктов мировой химической промышленности. Гидроксид натрия применяется в мыловаренной и нефтеперерабатывающей промышленности, при производстве алюминия, бумаги, тканей, искусственного шелка, целлюлозной пленки и разнообразных химических реактивов. Хлор также применяется в бумажной промышленности, и, кроме того, при производстве растворителей, пластических материалов и органических реактивов, таких как пестициды и винилхлорид, а также при водоочистке (см. параграф 39.2).

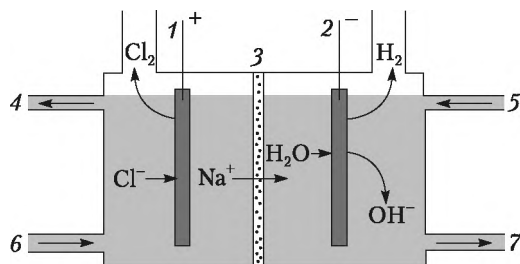


Рис. 38.3. Схема промышленного электролиза поваренной соли:

1 — анод; 2 — катод; 3 — мембрана, проницаемая для ионов; 4 — насыщенный рассол;
5 — вода; 6 — рассол; 7 — раствор NaOH

38.5. Проблемы безотходных технологий

Любое промышленное производство, а особенно химическое производство, в той или иной мере сопряжено с образованием отходов — сточных вод, газовых и пылевых выбросов и твердых отходов. Современное развитие и совершенствование индустрии направлено на создание *безотходных технологий*, т.е. такую организацию производства, при которой отходы производства полностью перерабатываются в полезные продукты или обезвреживаются. Очевидно, что термин «безотходное производство» отвечает некоторой идеальной модели, в реальных же условиях невозможно полностью исключить отходы и их воздействие на окружающую среду.

Производственный цикл при безотходном (а реально — малоотходном) производстве организован так, что все загрязненные воздушные или водные потоки изолированы от окружающей среды и проходят в замкнутом контуре через специальные очистные устройства. При этом обычно все же появляются отходы, которые либо перерабатываются в полезную продукцию, в том числе в продукцию, используемую в основном производстве, либо захораниваются.

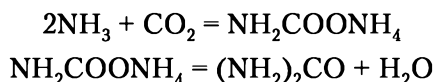
Основные направления создания малоотходных производств включают: экологически безопасную подготовку и комплексную переработку сырья, оптимальное использование энергии, водо- и газооборотных циклов, применение малостадийных технологических схем с максимальным извлечением целевых и побочных продуктов на каждой стадии, применение непрерывными процессов с использованием автоматизированных систем управления, широкое вовлечение в производство вторичных ресурсов, применение замкнутых (циркуляционных) систем для отдельных агрегатов и всего производства в целом, очистку вредных выбросов и утилизацию отходов. Приведем несколько примеров разработки малоотходных производств.

К числу наиболее распространенных реагентов химической промышленности принадлежат серная, фосфорная, азотная, соляная и уксусная кислоты. Они используются в производстве других реактивов, очистке металлов, нанесении металлических покрытий и в целом ряде других производств. Когда кислоты используются, например, для протравливания металлических поверхностей, остаются растворы, содержащие неиспользованную кислоту и ионы таких цветных металлов, как медь, ванадий, серебро, никель, свинец. Эти исключительно обильные отходы, которые по традиционным технологическим схемам обычно попадали в ближайшие водоемы, не только представляют большую экологическую опасность, но и содержат исключительно ценное вторичное сырье. В последнее время были разработаны безотходные производственные процессы, рационально использующие такие отходы. Кислоты отгоняют при нагревании, причем промежуточная очистка пара позволяет в ряде случаев достигнуть более высокой степени чистоты, чем в традиционном основном производстве тех же кислот. Остающийся раствор, содержащий тяжелые металлы, собирают в специальные емкости, откуда металлы выделяются действием солей, содержащих анионы, селективно осаждающие ионы металлов. Далее металлы могут быть извлечены из осадков обычными методами и использованы вторично.

Комбинирование различных технологических схем лежит в основе совместного производства аммиака и карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, кото-

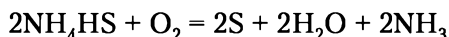


рый представляет собой концентрированное азотное удобрение, заменитель естественного белка в кормах для животных и сырье для производства синтетических смол и гербицидов. По методу Габера (см. параграф 23.2) аммиак получают прямым синтезом из азота и водорода, причем выделяющееся тепло используется для получения энергетического пара. Водород получают каталитической конверсией природного газа (см. параграф 18.1), дающей в качестве побочного продукта диоксид углерода. Аммиак и диоксид углерода служат сырьем для получения мочевины по реакции Базарова:



Синтез проводят при температуре 180–230°C и давлении 12–25 МПа. Производственная схема включает рециркуляцию непрореагировавших веществ с образованием карбонатов аммония. Дистилляция карбамида в токе CO_2 или NH_3 значительно повышает экономичность процесса.

Другим примером рационального использования аммиака может служить предложенный недавно в США метод улавливания сероводорода — ядовитого отхода нефтеперерабатывающей промышленности — с помощью циркулирующего раствора аммиака. При этом получается раствор сульфида аммония, который после нагревания пропускают в смеси с воздухом над катализатором, селективно окисляющим сульфиды до серы:



Таким образом можно снизить содержание сероводорода в газах приблизительно в 1000 раз. Этот метод также может быть применен и при обработке сточных вод, в которых сульфиды окисляются до сульфатов и бисульфатов.

В целом разработка безотходных технологий с использованием отходов в смежных отраслях промышленности особенно перспективна для совершенствования добычи угля и нефти, для черной и цветной металлургии, производства минеральных удобрений и строительных материалов и для атомной энергетики.

38.6. Промышленный органический синтез

На ранних этапах развития химии как науки считалось, что органические вещества могут быть получены лишь из природных объектов, а человек способен синтезировать лишь неорганические соединения. В настоящее время органические соединения различной сложности получают в огромных масштабах как из природных органических соединений, так и из неорганического сырья. Промышленный органический синтез принято делить на многотоннажный и тонкий органический синтез.

Многие продукты многотоннажного органического синтеза (так называемого основного органического синтеза) получают из нефти; как очевидно из рис. 38.4, среди них — этилен, пропилен и другие непредельные углеводороды, бензол, ксилол и другие ароматические соединения, спирты, альдегиды, органические кислоты и многие другие соединения.

В то же время такой важнейший продукт основного органического синтеза, как мочевина, синтезируют (см. параграф 38.5) из типичных неорганических соединений — аммиака и углекислого газа. Тонкий органический синтез



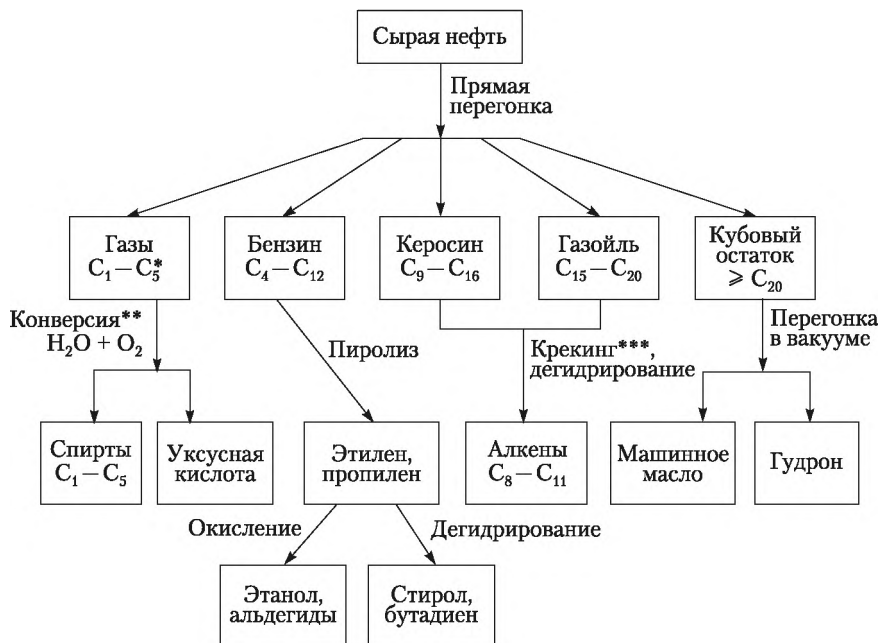


Рис. 38.4. Упрощенная схема переработки нефти

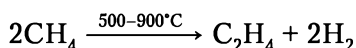
* Здесь и далее в схеме приведено число атомов углерода в углеводородах и других соединениях.

** Конверсия — неполное каталитическое окисление метана и других газообразных углеводородов под действием водяного пара и кислорода, приводящее к образованию «синтез-газа» — смеси CO и H_2 , из которой далее получают метанол и другие указанные на схеме продукты.

*** Крекинг — высокотемпературная переработка нефтяного сырья, ведущая к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой; процесс начинается с разрыва $\text{C}-\text{C}$ связей, за которым следуют реакции с участием образовавшихся свободных радикалов.

направлен на получение относительно небольших количеств органических веществ сложного строения, как правило, из продуктов основного органического синтеза. К продуктам тонкого органического синтеза относятся большинство лекарственных препаратов, пестициды, ароматические вещества и многое другое.

В промышленности целевой продукт, как правило, синтезируют из доступных и достаточно простых исходных соединений. Например, полиэтилен и многие другие распространенные полимерные пластиковые материалы получают из этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и его производных (пропилена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$, винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Cl}$ и др.), а сам этилен получают в основном при термическом разложении (пиролизе) продуктов перегонки нефти. Разработан также метод получения этилена из метана — основного компонента большинства природных горючих газов в присутствии оксидов марганца, таллия, кадмия или свинца в качестве катализаторов:



С точки зрения термодинамики, прямая одностадийная реакция получения целевого продукта из простых исходных соединений в замкнутой системе требует уменьшения энтропии и при обычных условиях термодинами-

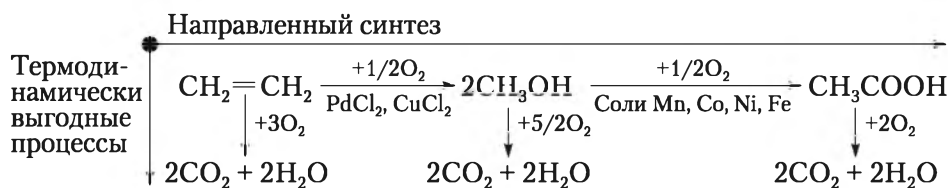


чески невыгодна. Напротив, термодинамически выгодным будет либо полное сгорание на воздухе с образованием CO_2 , H_2O и других простейших оксидов, либо разложение сложных молекул на более простые молекулы типа CO и N_2 при нагревании без кислорода. Поэтому реализация любого сложного органического синтеза требует разбиения суммарного невыгодного процесса на отдельные термодинамически выгодные стадии. Отдельные стадии можно сделать выгодными за счет внесения высокоэнергетических реагентов и эффективного удаления продуктов реакции. Фактически, это переход к открытым системам. В целом при реакции увеличение свободной энергии системы достигается за счет ее потери средой. Каждая отдельная стадия идет, естественно, с уменьшением свободной энергии, но эти потери вновь и вновь пополняются за счет новых реагентов. Таким образом, *многостадийность и рассеяние энергии* — это неотъемлемые черты процессов органического синтеза. Рассеяние энергии уменьшается по мере приближения к равновесным условиям проведения процесса ($\Delta G = 0$), но при этом скорость прямой реакции и выход целевого продукта стремятся к нулю. Соответственно, все реальные синтезы основаны на компромиссе между удовлетворением термодинамических и кинетических требований. С точки зрения организации производства речь идет о компромиссе между эффективностью и стоимостью синтеза.

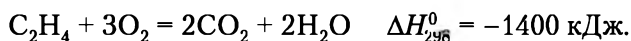
Наличие многих стадий затрудняет достижение общего высокого выхода целевого продукта, поскольку отдельные стадии могут включать различные возможные направления дальнейшей реакции. Здесь проявляется особо важная роль таких кинетических факторов, как выбор эффективных высокоселективных катализаторов, направляющих реакцию в оптимальное русло.

Рассмотрим применение упомянутых общих принципов на примере производства уксусной кислоты — одного из важнейших продуктов промышленного органического синтеза, важнейшей органической кислоты. Ее мировое производство составляет около 4 млн т в год. Она широко используется при производстве пластиков, синтетических волокон, красителей, инсектицидов, лекарственных средств (в частности, аспирина и фенацетина), а также для пищевых целей и консервирования пищевых продуктов.

Одна из схем производства уксусной кислоты исходит из этилена, о получении которого речь шла выше:



Первый этап производства включает жидкофазное окисление этилена до ацетальдегида, который пропускают в смеси с кислородом через водный раствор солей PdCl_2 и CuCl_2 . Полученный ацетальдегид выделяют дробной перегонкой — ректификацией. Выход целевого продукта — до 98%. Очевидно, что неуправляемое полное окисление этилена пойдет по совершенно иному пути, наиболее выгодному термодинамически:



Уксусную кислоту получают с выходом более 95% из ацетальдегида каталитическим окислением кислородом в жидкой фазе в присутствии солей марганца, кобальта, никеля и железа при температуре 56–75°C и давлении 0,2–0,3 МПа. Применение же другого катализатора (смесь ацетатов кобальта и меди) дает смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Полученную уксусную кислоту выделяют и очищают ректификацией. Отметим, что полное окисление ацетальдегида до CO_2 и H_2O и на этой стадии остается термодинамически наиболее выгодным.

Таким образом, даже этот простой синтез включает две химические стадии и две процедуры ректификации. Лишь направленное применение кинетических факторов — точный подбор катализаторов и условий проведения каждой стадии позволяет получить целевой продукт с высоким выходом и не дает реакции пойти по более выгодному термодинамически пути.

Резюме

Когда, обсуждая свойства веществ, мы говорили об их получении, то в большинстве случаев имелись в виду лабораторные синтезы. В промышленности, когда речь идет о получении десятков и даже сотен миллионов тонн в год некоторых продуктов, применяются особые методы. В данной главе изложены их основные принципы.

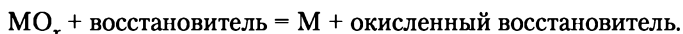
Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните, почему при окислении пирита кислородом в кипящем слое, где, казалось бы, есть все возможности получить SO_3 , получается все-таки SO_2 , и необходимы достаточно сложные каталитические процессы его дальнейшего окисления.
2. При окислении аммиака образуется NO даже при большом избытке кислорода. Используя приведенные в тексте характеристики реакции окисления NO , оцените температуру, при которой парциальные давления NO и NO_2 становятся соизмеримыми.
3. Как можно объяснить тот факт, что в органическом синтезе для получения разнообразных целевых продуктов широко используются реакции окисления исходных веществ кислородом, хотя с позиций термодинамики при этом должны получаться только CO_2 и H_2O ?

Аналитические задания

1. В основе пирометаллургии лежит процесс восстановления оксида металла:



Основными промышленными восстановителями являются углерод, водород и оксид углерода(II). Покажите, что только в случае углерода можно провести восстановление по эндотермической реакции. В случае же H_2 и CO реально возможны только экзотермические процессы.

2. В тексте перечислены наиболее важные кислоты химических производств и некоторые металлы, выносимые со сточными водами. Оцените, какие сочетания катионов и анионов приводят к наибольшим загрязнениям. Например, в сернокислых растворах не может быть большой концентрации ионов свинца, а в солянокислых — ионов серебра.



Глава 39

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Изучив материал, изложенный в главе 39, обучающийся должен:

знать

- химические проблемы экологии;
- основные пути антропогенного влияния на экологию планеты, проблемы радиоэкологии;

• понятие ПДК;

• важнейшие способы водоочистки и борьбы с загрязнением атмосферы;

уметь

• объяснить появление смога над мегаполисами планеты;

владеть

• представлениями о работах В. И. Вернадского и ноосфере.

39.1. Химические проблемы экологии

Экология изучает условия существования живых организмов и взаимодействия между организмами и средой, в которой они обитают. Основным объектом экологической науки является *биосфера* — все живые организмы Земли, находящиеся во взаимодействии с физической средой Земли. Биосфера включает нижнюю часть атмосферы (25—30 км, до озонового слоя), практически всю гидросферу (реки, моря, океаны) и верхнюю часть земной коры — литосферу.

Основы учения о биосфере были разработаны академиком В. И. Вернадским в 1920–1930 гг. (рис. 39.1).

Он вычислил количество космической энергии, которое поступает в биосферу за счет поглощения солнечных лучей хлорофиллом зеленых растений, и определил циклы миграции химических элементов и энергии с участием живого вещества. За миллиарды лет существования жизни на Земле в процессе фотосинтеза растения поглотили огромное количество солнечной энергии и превратили ее в энергию химических связей в органических соединениях. С точки зрения термодинамики, в биосфере, которая представляет собой открытую систему, идут эндотермические процессы, сопровождаемые уменьшением энтропии. Такие процессы могут идти за счет обмена энергией и веществом с внешней (по отношению к биосфере) средой, энтропия которой возрастает.

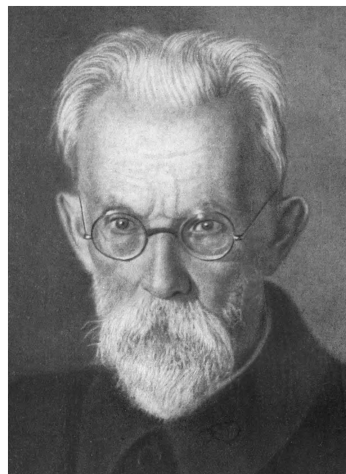


Рис. 39.1. Академик
В. И. Вернадский
(1863–1945)

Во второй половине XX в. производственная и хозяйственная деятельность человека достигла такого уровня, что техногенные массы веществ (в том числе отходов) и количества вовлеченной в деятельность человека энергии стали сопоставимыми с естественными потоками в биосфере. Количественные оценки потребления человеком энергии очень трудны и ненадежны, но можно, например, отметить, что уже после опубликования работ В. И. Вернадского массовая замена поездов как средства передвижения на автомобили привела к десятикратному увеличению энергетических затрат на перемещение одного человека. Согласно второму началу термодинамики (см. параграф 10.4) при сжигании топлива лишь часть полученного тепла ΔH может быть использована в виде свободной энергии ΔG , а остаток расходуется на повышение энтропии в системе. Если в качестве системы рассматривать биосферу, то это означает, что часть энергии идет на образование отходов, рассеивающихся в окружающей среде и загрязняющих ее. По предварительным оценкам экологов, из каждой тонны сырья в среднем получается 900 кг отходов. Кроме этого, часть вырабатываемой энергии рассеивается в форме тепла, создающего опасность нарушений естественных тепловых потоков на Земле, что, в свою очередь, чревато снижением урожаев, гибелью лесов — основных природных «реакторов», очищающих воздух, уменьшением запасов пресной воды при таянии вечных снегов и т.д. В промышленное производство и хранение отходов вовлекаются все большие площади земной поверхности, в результате чего сокращаются посевные площади, а их новое увеличение часто происходит за счет лесов. Таким образом, оказались затронуты условия существования людей, а также животного и растительного мира в глобальном масштабе.

Постоянно растущее производство использует и возрастающее количество природных ресурсов. В качестве примера на рис. 39.2 показана оценка расходования разведанных мировых запасов некоторых металлов. Мы видим, что в начале третьего тысячелетия природные запасы большинства металлов уже исчерпаны, и человек может использовать лишь продукты их вторичной переработки. С целым рядом примеров производственных процессов, рационально использующих ценные отходы, мы познакомились в параграфе 38.5.

Таким образом, сочетать неотвратимый прогресс производственной деятельности человека с устойчивостью среды его обитания — биосферы не-

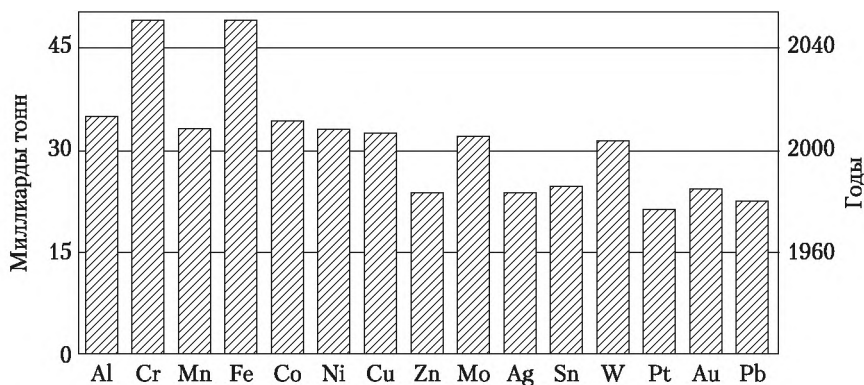


Рис. 39.2. Расходование разведанных мировых запасов некоторых металлов

возможно, идя лишь по пути дальнейшего наращивания производства, потребления энергии и, соответственно, новой массы отходов. Сохранить устойчивое развитие биосферы можно лишь на основе научного экологического анализа и рациональной деятельности, направленной на создание безотходных ресурсо- и энергосберегающих технологий. Согласно В. И. Вернадскому, это означает переход к новому эволюционному состоянию биосферы, для которого он принял термин «*ноосфера*» — «мыслящая» оболочка Земли. В конце жизни, в 1944 г., Вернадский сформулировал условия, необходимые для создания ноосферы, важнейшими из которых являются расширение границ биосферы и выход человека в космос, освоение новых мощных источников энергии, в том числе — солнечной, исключение войн и оружия массового уничтожения из жизни общества.

В последующих параграфах мы рассмотрим химическую сторону важнейших экологических проблем, связанных с техногенными загрязнениями воды, воздуха и почвы.

39.2. Водоочистка

Природная вода представляет собой сложную химическую систему, в состав которой входят растворенные минеральные и органические вещества, газы, коллоидные и крупнодисперсные частицы, бактерии и вирусы. Для того чтобы привести качество воды в соответствие с требованиями потребителя, служит водоподготовка — комплекс технологических процессов обработки и очистки воды. В природных условиях вода очищается за счет естественного кругооборота: ректификации — испарения и выпадения осадков и замерзания и оттаивания.

Простые расчеты и повседневный опыт показывают, что в промышленных странах потребление воды превышает ее естественное поступление, поэтому необходима очистка воды не только от природных, но и от антропогенных (вызванных деятельностью человека) загрязнений для ее повторного использования. Используя воду для пищевых нужд, сельского хозяйства и промышленности, человек загрязняет ее огромным количеством не только природных, но и техногенных примесей. В воде идут неконтролируемые процессы распада одних соединений и образования других, иногда более токсичных.

По данным Российского научно-исследовательского центра экологической безопасности, на одного человека в России приходится в год более 500 м³ сточных вод, из которых 370 м³ загрязнены. В этом объеме воды содержится примерно 170 кг загрязняющих веществ. В частности, в 1989 г. в России со сточными водами были сброшены следующие загрязняющие вещества (в тысячах тонн):

Сульфаты	1,15 · 10 ⁴	Нефтепродукты	29
Хлориды	8,5 · 10 ³	Поверхностно-активные вещества	12,6
Фосфор	52	Жиры, масла	45
Азот аммонийный	1,76 · 10 ²	Железо	34
Нитраты	76	Тяжелые металлы	2,5

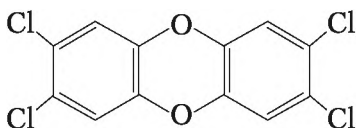
Очистка сточных вод представляет собой сложную проблему, так как состав загрязнений не только сложен сам по себе, но и не постоянен. Тради-



Рис. 39.3. Традиционная схема очистки воды

ционная схема очистки воды на отечественных водопроводных станциях, основанная на хлорировании воды, представлена на рис. 39.3.

Хлорирование представляет собой насыщение воды хлором, флокуляция — осаждение взвешенных примесей на осадке гидроксида алюминия. Такой способ очистки таит в себе большую скрытую опасность. Дело в том, что заметная часть отходов содержит непредельные и ароматические углеводороды, фенолы и органические кислоты, которые при хлорировании хотя и разрушаются, но при этом могут образовать гораздо более опасные продукты типа печально знаменитого диоксина:



Диоксин был обнаружен в питьевой воде в Санкт-Петербурге и в Уфе.

Об опасности для человека тех или иных соединений судят по их предельно-допустимым концентрациям (ПДК).

- **ПДК** — это максимальное количество вещества в единице объема воды или воздуха, которое при ежедневном воздействии в течение длительного времени не нарушает нормальной деятельности человека и не вызывает патологий или заболеваний.

Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ и продуктов их хлорирования приведены в табл. 39.1.

Таблица 39.1

Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ

Вещество до хлорирования	ПДК, мг/л	Хлорированные вещества	ПДК, мг/л
Бензол	0,5	Хлорбензол	0,02
		Дихлорбензол	0,002
Фенол	0,001	Хлорфенол	0,001
		Диоксин	0,00002
Нефть многосернистая	0,1	1,1-дихлорэтилен	0,0006
Бензин	0,1	Тетрахлорпропан	0,01
		Бутилхлорид	0,004
		Тетрахлорпентан	0,005
Керосин осветленный	0,05	Тетрахлоргептан	0,0025
Керосин тракторный	0,01	Тетрахлорнонан	0,003

Анализ подобных данных показывает, что, как правило, легче предотвратить попадание загрязнений в систему водоснабжения, чем удалять их оттуда такими агрессивными реагентами, как хлор. Поэтому применение малоотходных технологий с системами рециркуляции воды (см. параграф 38.5) приобретает особое значение с точки зрения экологии.

В настоящее время разработан целый ряд улучшенных методов водочистки, которые не исключают полностью хлорирование, но включают предварительное окисление органических загрязнений озоном, кислородом воздуха при облучении ультрафиолетовым светом или ферратом натрия Na_2FeO_4 , не дающими хлорсодержащих продуктов. После такой процедуры количество хлора, роль которого сводится в основном к обеспечению пролонгированного эффекта окисления, может быть существенно снижена. Кроме этого, эффективность водочистки может быть заметно повышена на стадии фильтрации путем замены инертных песчаных фильтров на активные и достаточно дешевые природные сорбенты — шунгиты, кремни, каменный уголь, кокс.

39.3. Загрязнение атмосферы

Огромный объем и масса $[(5,1-5,3) \cdot 10^{15} \text{ т}]$ земной атмосферы и эффективный естественный обмен обеспечивают в глобальном масштабе удивительно постоянный состав воздуха. У поверхности Земли сухой воздух содержит следующие основные компоненты:

Компонент	Содержание, объемн.%	Компонент	Содержание, объемн.%
N_2	78,09	He	$4,6 \cdot 10^{-4}$
O_2	20,95	Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,932	N_2O	$5 \cdot 10^{-5}$
CO_2	0,032	H_2	$5 \cdot 10^{-4}$
Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	O_3	$2 \cdot 10^{-7}$

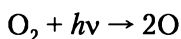
Однако, хотя в целом атмосфера Земли пока не изменилась заметным образом за счет деятельности человека, в отдельных районах с развитой промышленностью и интенсивными транспортными потоками воздух оказывается сильно загрязненным — до пределов, опасных для животного и растительного мира. В этом отношении показательно сравнение основных выбросов в атмосферу на одного жителя России в целом и на одного городского жителя Уральского промышленного региона (в 1989 г., кг/год):

Загрязнение	Россия	Уральский регион
Оксид углерода CO	56	159
Оксиды азота NO_x	19	46
Углевороды	44	60
Оксиды серы SO_x	67	140
Твердые вещества	52	140
Всего	238	550

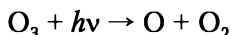


Основным загрязнителем воздуха в промышленных регионах является транспорт (свыше 40%), потом идут отопление (около 20%), промышленность (около 15%) и остальные источники. Для того чтобы успешно противостоять вредному действию такого рода загрязнений, необходимо понимание всей совокупности химических и фотохимических реакций, протекающих не только в нижнем слое атмосферы, прилегающем к земной поверхности, но и в ее верхнем слое — стратосфере, в первую очередь — стратосферных реакций озона.

Солнечный свет обеспечивает фотосинтез и таким образом способствует воспроизведению жизни на Земле, но в то же время его ультрафиолетовая коротковолновая часть губительно действует на живые организмы. Эта часть солнечного излучения эффективно фотолизирует многие органические молекулы, включая ДНК, а также может вызвать рак кожи человека, катаракту и иммунную недостаточность, повреждать посевы и морские экосистемы. В защите земной поверхности от этого губительного излучения огромную роль играет озон. Озон образуется фотохимически в стратосфере (на высоте 10–50 км) из молекулярного кислорода под действием УФ-излучения (коротковолновая часть):

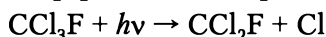
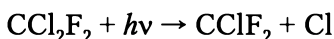


Здесь М — молекула кислорода или азота, которая поглощает некоторую часть энергии реакции. При этом до 27 масс.% кислорода превращается в озон. В спектре поглощения озона имеется широкая полоса в УФ-области (около 250 нм), благодаря чему озон служит своего рода щитом для земной поверхности, однако сам он в результате этого поглощения разрушается:

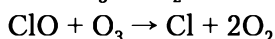
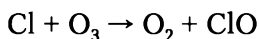


В тропосфере (слой атмосферы от земной поверхности до приблизительно 10 км высоты) концентрация озона резко снижается и в областях, удаленных от густонаселенных центров, составляет всего лишь 10^{-6} – 10^{-5} моль/л.

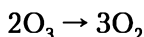
Однако озон может быть также разрушен за счет каталитических процессов с участием следовых количеств компонентов атмосферы, в результате чего его стационарная концентрация уменьшается. Например, фторхлоруглероды (используемые как пенообразующие и охлаждающие агенты и компоненты аэрозолей) подвергаются в стратосфере фотодиссоциации, образуя атомарный хлор:



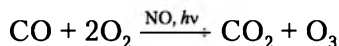
Атомарный хлор активно взаимодействует с озоном, образуя оксид хлора(II), который разрушает озон с одновременной регенерацией атомарного хлора:



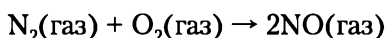
В результате реализуется каталитический цикл, приводящий к превращению озона в молекулярный кислород:



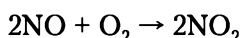
Наряду с этим, в присутствии заметных количеств оксидов азота в воздухе, последние могут катализировать фотохимические реакции окисления органических соединений кислородом. Как это ни покажется странным, в этом случае происходит не расходование, а образование озона. Подобным примером может служить окисление монооксида углерода (угарного газа):



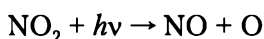
Озон, в свою очередь, окисляет более сложные органические соединения, содержащиеся в выхлопных газах и других антропогенных загрязнениях атмосферы, что приводит к образованию весьма токсичной густой бурой или грязно-серой дымки над крупными городами — фотохимического смога. Смог образуется в несколько стадий. На первой стадии происходит прямая реакция между азотом и кислородом



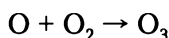
При обычных температурах положение этого равновесия практически полностью сдвинуто влево, но при высоких температурах внутри автомобильных двигателей образуется заметное количество оксида азота(II), который очень быстро охлаждается с выхлопными газами и не успевает полностью разложиться на исходные простые вещества. Следующая стадия — термодинамически очень выгодная реакция окисления NO до NO₂, окрашивающего смог в бурый цвет:



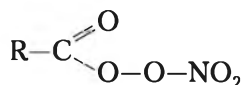
Под действием солнечного света NO₂ разлагается:



Атомарный кислород взаимодействует с молекулярным кислородом, образуя озон:



который, как отмечено выше, окисляет пары сложных органических соединений, содержащихся в выхлопных газах. В результате взаимодействия озона и оксидов азота с несгоревшими углеводородами образуются пероксонитросоединения типа



Эти соединения при контакте с водой образуют различные кислоты и активные радикалы, повреждающие живые ткани, в частности дыхательные пути и слизистые оболочки глаз.

Лучший способ борьбы со смогом, все шире применяемый в настоящее время, — это оснащение автомобилей каталическими дожигателями, которые обеспечивают практически полное сгорание углеводородного топлива и угарного газа до углекислого газа и воды. Еще более полное и радикальное решение проблемы обеспечил бы переход на экологически чистые автомобильные двигатели, не использующие жидкое углеводородное топливо.



39.4. Проблемы радиозкологии

Воздействие излучения естественных и техногенных радионуклидов на живые организмы и их сообщества, а также связь этого воздействия с распределением радионуклидов в биосфере являются предметом *радиозкологии*. Основы этой быстро развивающейся науки были заложены в 1910–1920 гг. В. И. Вернадским. Главные задачи радиозкологии — это изучение роли естественной радиоактивности в жизненных процессах, путей распространения в биосфере продуктов ядерных взрывов и последствий связанного с ними дополнительного облучения живых организмов, а также определение путей устранения вредного воздействия на человека радиации, вызванной радиоактивными отходами, выбросами атомных электростанций и применением радионуклидов в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и научных исследованиях.

Анализ показывает, что человечество в целом получает около $1/3$ облучения от медицинских источников (рентгенодиагностика и лечение), $2/3$ — от естественных источников (космическое излучение, радон воздуха, калий-40, содержащийся в земной коре и строительных материалах, и т.п.) и малую часть (3–4%) — от искусственных источников (испытания ядерного оружия и т.д.). Таким образом, непосредственный вклад техногенной радиоактивности в суммарное облучение человека невелик, гораздо большую опасность представляет радиоактивное загрязнение объектов внешней среды.

В настоящее время десятки государств имеют энергетические ядерные реакторы — на атомных электростанциях, подводных лодках, ледокольных судах. В пределах России размещено 11 атомных электростанций, которые дают 12% производимой в стране электрической энергии. Мировой опыт ядерной энергетики свидетельствует о том, что при работе энергетических ядерных реакторов в технологически нормальном режиме радиационное воздействие на природную среду существенно ниже естественного фона и глобального загрязнения стронцием-90 и цезием-137. Принципиально иная ситуация может возникнуть при крупной радиационной аварии на атомной электростанции из-за выхода газообразных и летучих нуклидов далеко за пределы территории станции. Выбросы в атмосферу значительного количества продуктов деления и активации при аварии на Чернобыльской АЭС 26 апреля 1986 г. повлияли на радиационную обстановку целого ряда стран. В частности, в первый год после аварии произошло увеличение средней эффективной дозы облучения населения Болгарии на 22%, СССР — на 7,3%, Швеции — на 4,4%, Франции — на 2,0% и США — на 0,1%.

Пути распространения радионуклидов от мест выброса и возможности разработки рациональных способов их хранения и захоронения зависят от распределения этих нуклидов между фазами (здесь полезно вспомнить законы распределения вещества между фазами, о которых шла речь в параграфе 36.4), определяемого, в свою очередь, химическими формами, в которых находятся радионуклиды.

В частности, в процессе деления ядерных материалов образуются иод-131, стронций-90 и цезий-137. При попадании в природные воды или в почву каждый из этих нуклидов может проникнуть в организм человека не только непосредственно — при дыхании и с питьевой водой, но и по сложным пищевым путям. Например, иод-131 и стронций-90 путешествуют по це-



почке растительность — травоядные животные — молоко и мясо — организм человека. Далее иод-131 концентрируется в щитовидной железе человека и разрушает вырабатываемый ею гормон тироксин, влияющий на энергетический обмен организма и рост тканей. Эффективной мерой защиты от иода-131, «лекарством» против него, является обычный иод в виде NaI, который не только уменьшает вероятность попадания иода-131 в щитовидную железу, но и активизирует вывод иода (в том числе и иода-131) из организма вследствие его избытка. Цезий по химическим свойствам близок к натрию, и катионы цезия-137 сопровождают в организме натрий. Аналогично стронций-90 способен частично замещать кальций и накапливаться в костных тканях.

При извлечении радионуклидов из организма и при обеззараживании природных вод используют такие процессы распределения, как селективное комплексообразование и ионный обмен, а также способность отдельных растений или животных концентрировать те или иные радионуклиды. Например, водоросли концентрируют большинство радионуклидов, содержащихся в морской воде, в 10^2 – 10^4 , а устрицы концентрируют цинк-65 в $2 \cdot 10^5$ раз.

К началу 1989 г. в мире было проведено 1747 испытаний ядерного оружия, в том числе США выполнили 932 испытания, СССР — 649. За период с 1945 г. мировой статистикой также зарегистрировано 80 серьезных радиационных аварий. В результате всего этого огромное количество различных радионуклидов оказалось выброшенным в атмосферу и природные воды, а также накоплено в виде радиоактивных отходов. Основной экологический принцип, который должен быть использован при обращении с радиоактивными отходами, состоит в их концентрировании до минимального объема и переводе в состояние, максимально недоступное для биогенной миграции. Для решения этих задач современная технология обезвреживания и захоронения радиоактивных отходов использует несколько различных путей.

1. Извлечение высокоактивных примесей из пылегазовых и жидких отходов и последующий сброс в атмосферу или водоемы отходов с удельной радиоактивностью, не превышающей уровень, установленный соответствующими международными и национальными нормами. В частности, из газообразных отходов атомных электростанций перед их выбросом в атмосферу улавливают радионуклиды криптона и ксенона.

2. Жидкие радиоактивные отходы низкой и средней активности сбрасывают в фильтрующие колодцы и искусственные подземные полости.

3. Во временных хранилищах выдерживают высокоактивные жидкие и твердые радиоактивные отходы. В этом случае очень важно соблюдение теплового режима хранения — отвод тепла, выделяющегося при распаде. В 1957 г. на Южном Урале произошел тепловой взрыв одной из емкостей с высокоактивными отходами, содержащими радионуклиды церия, празеодима, циркония, ниобия, рутения, родия, стронция, иттрия и цезия. Облако радиоактивных отходов прошло над Челябинской, Свердловской и Тюменской областями, захватив 217 населенных пунктов.

4. Уменьшение объема отходов и изолирование их от биосферы. Здесь используются осаждение, ионный обмен, экстракция, дистилляция, а потом прессование и остекловывание.



Резюме

Масштабы человеческой деятельности на планете Земля стали сравнимы с масштабами природных процессов. Пока что влияние цивилизации на естественные процессы скорее негативное, и химия играет в этом не последнюю роль. Почему так происходит и как этого избежать?

Практикум

Вопросы для самоконтроля

1. В чем разница между дымом и туманом, и почему термин «смог» произошел от этих понятий?
2. Как вы думаете, если во времена Рамзеса и Тутанхамона существовали «озоновые дыры», какое влияние оказывали они на древних египтян?
3. Проблемы экологии — взаимосвязи живых организмов со средой — это проблемы не только работы автомобильных двигателей, но и проблемы нашего поведения. Вспомните: куда лично вы обычно деваеете жевательную резинку, которую вам надоело жевать? Что лично вы делаете с одноразовой посудой (бутылками, стаканами и т.д.), которую вы берете с собой, отправляясь за грибами или на рыбалку?

Аналитические задания

1. Термин «сфера» обозначает нечто, расположенное вокруг центра Земли. Проанализируйте, что принципиально объединяет и что разделяет лито-, гидро- и атмосферу, с одной стороны, и био- и ноосферу — с другой.
2. Продуктами деления урана в ядерных энергетических установках являются ядра элементов по крайней мере половины периодической системы. Объясните особую роль трех нуклидов: йода-131, стронция-90 и цезия-137.



Литература

Основная

1. *Суворов, А. В.* Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 5-е изд. — СПб. : Химиздат, 2007.
2. *Суворов, А. В.* Вопросы и задачи по общей химии / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — СПб. : Химиздат, 2002.
3. *Шрайвер, Д.* Неорганическая химия : в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2004.
4. *Габриелян, О. С.* Химия для профессий и специальностей естественно-научного профиля / О. С. Габриелян [и др.]. — М. : Академия, 2011.
5. *Пресс, И. А.* Основы общей химии / И. А. Пресс. — 2-е изд, пер. — СПб. : Лань, 2012.
6. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия : в 3 т. / Ю. Д. Третьяков. — М. : Академия, 2007.
7. *Masterton, W. L.* Chemistry: Principles and Reactions / W. L. Masterton, C. N. Hurley, E. Neth. — Brooks Cole, 2011.
8. *Jespersen, N. D.* Chemistry: The Molecular Nature of Matter / N. D. Jespersen, J. E. Brady, A. Hyslop. — Wiley, 2012.
9. *Исидоров, В. А.* Экологическая химия / В. А. Исидоров. — СПб. : Химиздат, 2001.
10. *Киреев, В. В.* Высокомолекулярные соединения : учебник для бакалавров / В. В. Киреев. — М. : Юрайт, 2013.
11. *Грандберг, И. И.* Органическая химия : в 2 т. / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — М. : Юрайт, 2013.
12. *Киселев, Ю. М.* Химия координационных соединений : учебник и практикум для бакалавриата и магистратуры / Ю. М. Киселев. — М. : Юрайт, 2014.

Дополнительная

1. *Пиментел, Г.* Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли. — М. : Мир, 1973.
2. *Гиллесли, Р.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки / Р. Гиллесли, И. Харгиттай. — М. : Мир, 1992.
3. *Топалова, О. В.* Химия окружающей среды : учеб. пособие / О. В. Топалова, Л. А. Пимнева. — М. : Лань, 2013.
4. *Смарыгин, С. Н.* Неорганическая химия. Практикум : учеб.-практ. пособие / С. Н. Смартыгин, Н. Л. Багнавец, И. В. Дайдакова. — М. : Юрайт, 2014.
5. *Фадеев, Г. Н.* Химия : учебник для академического бакалавриата / Г. Н. Фадеев [и др.]. — М. : Юрайт, 2014.
6. *Lee, J. D.* Concise Inorganic Chemistry / J. D. Lee. — Nelson Thornes Ltd, 1991.



Ответы к задачам

Глава 1

1. 0,042 моль. 2. 27,6 л. 3. 1,29 г. 4. 0,0080 г кислорода.

Глава 2

1. Be: $1s^2 2s^2$; N: $1s^2 2s^2 2p^3$; Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$. 2. Ti: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. 3. $Z = 5$, B: $1s^2 2s^2 2p^1$; $Z = 10$, Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$; $Z = 25$, Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$; $Z = 50$, Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$. 4. Никель ($Z = 28$). 5. Титан ($Z = 22$) в возбужденном состоянии. 6. (As) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$.

Глава 3

4. а) Линейная, уголковая, треугольник; б) октаэдр, тетраэдр, Т-образная. 5. Тетраэдр, треугольник, уголковая. 6. б) треугольные: BF_3 , GaI_3 , AlCl_3 ; в) квадратные: XeF_4 , ICl_4^- .

Глава 4

1. Одна. 2. Две. Твердая и газ. 3. Две. Твердая и газ. 4. Три. Две жидкие и газ. Жидкая ртуть. 5. Могут: 3, 4, 7, 8.

Глава 5

1. 2, 3, 4, 6. 2. $P(\text{CO}) = 52$ кПа. 3. $P(\text{O}_2) = 14,7$ кПа; $P(\text{He}) = 45,3$ кПа; $P(\text{H}_2\text{S}) = 20,5$ кПа; $P(\text{CH}_4) = 20,6$ кПа. 4. 2,22 атм. 5. 106 л.

Глава 6

1. 6; 6. 2. $r\sqrt{2}$.

Глава 7

1. 848 г соли и 9,75 л воды. 2. 1,46 г. 3. 2,757 г. 4. 0,5 г. 5. 1,11 г. 6. 0,7 моль/л. 7. 5,317 моль/л; 10,62 г-экв/л.

Глава 9

1. г) $\text{Zn}^{+2}\text{Si}^{+4}\text{O}_3^{-2}$, $\text{Ag}_2^{+1}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}$, $\text{Sr}^{+2}\text{Cr}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, $\text{Cu}_3^{+2}(\text{As}^{+5}\text{O}_4^{-2})_2$, $\text{N}^{-3}\text{H}_4^{+1}\text{Cl}^{-1}$. 2. HBrO_3 , HBrO , HBrO_4 , HBrO_2 . 4. Окисление: 1, 4, 5, 7, 11. 5. Окисление: 4, 5, 7, 9; восстановление: 2, 3, 6, 8, 11. 6. Кислород.

Глава 10

1. ΔG^0 реакций одинаковы при 397 К. При более низкой температуре выгоднее восстановление до MnO , при более высокой — до металла. 2. Знак ΔS^0 надо оценить исходя из изменения числа газовых молекул в реакции.



Глава 11

1. а), б) Увеличится в 8 раз, в) уменьшится в 8 раз. 2. Увеличится в 243 раза. 3. $\gamma = 2$.
4. $\gamma = 4$.

Глава 12

1. Cl_2 0,011; COCl_2 0,009 моль \cdot л $^{-1}$. 2. $K_p = K_x = 57,1$. 3. $[\text{CO}] = 0,018$; $[\text{CO}_2] = 0,014$ моль \cdot л $^{-1}$. 4. $\Delta H^0 = 9,2$ кДж; $\Delta S^0 = -21,9$ Дж \cdot К $^{-1}$. 5. Вправо, влево, вправо.
6. $P = 1$ атм. Понизить T ; $\gamma = 4$.

Глава 13

1. По 100 ионов. 2. 0,1 М каждого иона. 3. 0,1 моль. 4. 0,1 М. 5. 0,3 М. 6. 0,2 н.

Глава 14

1. 0,001 М. 2. Около 0,1 моль \cdot л $^{-1}$. 3. 8,5. 4. 0,005 М, 0,01 н. 5. $C_A = 2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{HA}} = 0,1$ М.

Глава 15

1. $\text{PR} = 4 \cdot 10^{-9}$. 2. $1,3 \cdot 10^{-5}$ М; $1,0 \cdot 10^{-4}$ М; $3,6 \cdot 10^{-6}$ М. 3. $1 \cdot 10^{-5}$ г. 4. Ba^{2+} .

Глава 16

2. Восстановители: а) HI ; б) H_2SO_3 . 3. MnO_4^{2-} и Mn^{3+} .



Предметный указатель

- Азосоединения 432
Азот 48, 112, 293 сл
Аккумуляторы 222 сл
Актиноиды 383 сл
Алмаз 20 сл, 53, 84, 88, 309
Альдегиды 409, 419
Алюминий 21, 327 сл, 335 сл, 481
Алюмосиликаты 328
Аминокислоты 432
Аммиак 192, 294 сл, 478
Аммоний 58, 296, 364, 453 сл
Амфотерные вещества 189, 194, 256, 330 сл
Анализ 26, 445 сл
Анионы 44, 182
Атмосферы загрязнение 495
Атом 15, 23 сл
Атомно-молекулярная теория 18 сл
Ацетон 420 сл
- Барий 252, 454
Белки 158, 346, 432 сл
Бензин 159, 402, 494
Бензол 407 сл, 441, 467, 494
Бериллий 52, 54 сл, 87, 251 сл
Благородные газы 16, 240, 259
Бор 320 сл
Бром 129, 270 сл
- Валентность 59 сл, 232
Ванадий 366 сл
Висмут 290, 333 сл
Вода 71 сл, 190, 248 сл
Водоочистка 493 сл
Водород 245 сл
Вольфрам 371 сл, 374
Восстановитель 125 сл, 209 сл
Восстановительный потенциал 214 сл
Вторичная периодичность 242, 290
Высокомолекулярные соединения (ВМС) 436
- Галлий 237 сл, 330 сл
Галогены 270
Гальванические элементы 181, 212 сл, 221
- Гелий 34 сл
Германий 88, 238
Гидратация 98, 185 сл, 420
Гидриды 246
Гидролиз 195 сл
Графит 309 сл
- Давление
 парциальное 75, 102
 стандартное 135
Диаманитные вещества 48
Диены 404
Дисперсные системы 106 сл
Диффузия 90, 100 сл, 154
- Железо 225, 358 сл
Жесткость воды 248, 252
- Закон
 Авогадро 73
 Бойля — Мариотта 73
 Вант-Гоффа 101
 Гей — Люссака — Шарля 73
 Генри 99
 Гесса 133
 Дальтона (кратных отношений) 19
 Лавуазье — Лапласа 134
 постоянства состава 19
 периодический 231 сл
 объемных отношений 19
 Рауля 101
 сохранения и превращения энергии 132
Золото 259, 372
Зонная теория 86
- Изомерия 345 сл, 398 сл
Индий 331
Индикаторы 195, 394, 456
Иод 84, 218, 270 сл, 498 сл
Ионное произведение 194
- Калий 181
Кальций 220, 250 сл



- Карбонилы 312
- Карбоновые кислоты 421 сл
- Катализ 156 сл, 375 сл
- Каучук 438 сл
- Квантово-химические методы 471 сл
- Квантовые числа 28 сл
- Кварц 88, 90
- Кетоны 419 сл
- Кислород 254 сл
- Кислота
 - азотная 301 сл, 484 сл
 - борная 323 сл
 - серная 277 сл, 478, 482 сл
 - сернистая 276
 - соляная 266, 268, 453 сл, 486
 - тиосерная 278
 - угольная 315
 - уксусная 422 сл, 486, 489
 - фосфористая 287
 - фосфорная 287 сл, 486
 - хлорная 266, 352
- Кластеры 373 сл
- Кобальт 60 сл, 365 сл
- Коллоидная химия 107
- Комплексы 59 сл, 340 сл
- Константа
 - Генри 99
 - гидролиза 198
 - кислотной диссоциации 184
 - нестойкости комплекса 204 сл
 - равновесия 168, 170 сл
 - скорости реакции 146
 - устойчивости комплекса 204 сл
- Концентрация 96 сл
- Коррозия металлов 225 сл
- Крекинг 402, 478
- Кремний 88, 92, 313
- Кристаллы 81 сл
- Кристаллогидрат 99
- Критическая точка 95

- Лантан 370, 379 сл
- Лантаноидное сжатие 243, 371
- Лантаноиды 379 сл
- Лиганды 59 сл, 340 сл
- Литий 86 сл, 250

- Магний 252
- Магнитный момент 48
- Марганец 355 сл
- Масс-спектрометрия 25, 460
- Медь 363 сл
- Металлургия 478 сл

- Металлы
 - благородные 372
 - платиновые 301, 372, 375
 - щелочноземельные 124, 220, 251
 - щелочные 124, 249
- Метан 310 сл, 399, 402
- Метод валентных связей 50 сл
- Метод молекулярных орбиталей 44 сл
- Механизм реакции 144 сл, 150 сл
- Молибден 371 сл
- Моль 17
- Мышьяк 290 сл

- Натрий 249 сл
- Никель 365 сл
- Нитраты 302 сл
- Нитриты 302

- Озон 257, 496 сл
- Окислитель 125 сл, 209 сл
- Оксиды 259 сл
- Олово 331 сл
- Органический синтез 487 сл
- Осмотическое давление 101
- Основания 189 сл

- Парамагнитные вещества 48
- Параметры
 - кристаллической ячейки 82
 - состояния 131
- Переходный ряд
 - второй 243, 370 сл
 - первый 243, 339, 365 сл
 - третий 243, 370 сл
- Периодическая система 233
- Пероксиды 260 сл
- Платина 372, 375
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ)
 - 109 сл
- Полимеры 437 сл
- Полиядерные соединения 374
- Полупроводники 88
- Порядок связи 46 сл
- Постоянная
 - Больцмана 137
 - Планка 27
 - Ридберга 30
- Потенциал ионизации 33
- Правило
 - Вант-Гоффа 147
 - Марковникова 404
- Принцип
 - Бертло — Томсена 136



Ле Шателье 175
микроскопической обратимости 167
минимума энергии 35
неопределенности 27
Паули 35
противотока 359, 485

Произведение растворимости 201 сл

Растворимость 96
Растворы 96 сл, 99
Расщепление уровней 341 сл
Руды 379

Свинец 331 сл

Связь
донорно-акцепторная 57
ионная 44
ковалентная 43
координационная 58
металл-металл 372, 373
направленность 56 сл
неполярная 43
полярная 43
трехцентровая 247

Селен 281

Сера 273 сл

Серебро 206, 207

Сернистый газ 275

Серный ангидрид 276

Сероводород 274 сл

Силы

Ван-дер-Ваальса 84
внутреннего давления 95
отталкивания 42
поверхностного натяжения 95
притяжения 42

Синтез

многоатомный 482, 487
новых элементов 392
органический 487

Система

дисперсная 107 сл
коллоидная 107, 116
микросостояния 137
типы 67 сл

Скорость реакции 144, 149

Сода 250

Соединения

классификация 20
координационные 59
магнийорганические 252, 412
органические 397

Спирты 414 сл

Сплавы 363

Сродство к электрону 33

Сталь 360

Стандартное состояние 134

Стронций 252, 498, 499

Сурьма 290

Таллий 331

Теллур 281

Температура

замерзания 102

кипения 95

стандартная 135

Теория

Аррениуса 183

Бренстеда и Лоури (протонная) 190

кислот и оснований 189

координационная 59

молекулярно-кинетическая 147

отталкивания электронных пар 56

поля лигандов 340 сл

Термодинамика

начала 130

химическая 130

Термохимия 133 сл

Тефлон 437

Титан 349

Титрование 456

Трансурановые элементы 392

Углеводороды 398 сл

ароматические 406 сл

изомерия 400

непредельные 402

предельные 398

циклические 406

Углеводы 425 сл

Углерод 308, 397

Уравнение

Аррениуса 148

Ван-дер-Ваальса 76

Де Бройля 27

кинетическое 146

Менделеева — Клапейрона 74

Шредингера 29

Уран 384 сл

Фаза 69, 90, 107

Фенолы 417 сл

Ферменты 158

Формальдегид 421

Фосфаты 288

Фосфин 285



Фосфор 283 сл
Фотохимия 160 сл, 362
Фруктоза 425
Фтор 270

Халькогены 280 сл
Хелаты 61
Химические источники тока 221 сл
Хлор 264 сл, 485
Хром 352 сл
Хроматография 450

Цеолиты 112
Цепные реакции 153 сл

Число
 Авогадро 18
 гидратации 186
 координационное 59, 89
 Фарадея 182
Чугун 360

Щелочи 250, 251

Экстракция 449
Электролиз 181, 220
Электролиты 181 сл
Электронная конфигурация атома 34 сл

Электронная оболочка 239
Электронная плотность 29 сл, 43, 46
Электроотрицательность 39
Электрохимия 220
Элементарная стадия реакции 145
Элементарные частицы 24
Элементы
 химические 16
 аналоги 239
 типические 242

Энергия
 активации 148
 внутренняя 41, 132
 Гиббса 140 сл
 изменения в реакции 133
 ионной решетки 85
 обмена электронов 50
 стабилизации полем лигандов 342
 химической связи 41

Энтальпия 133 сл
Энтропия 137
Этанол 414
Этилен 403
Эфиры 418 сл
Эффективный заряд 34

Ядерные реакции 392



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Никольский Алексей Борисович,
Суворов Андрей Владимирович**

ХИМИЯ

Учебник и практикум для вузов

Формат 70×100 1/16.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 39,34

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

