

М. И. ГЕЛЬФМАН, В. П. ЮСТРАТОВ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Издание второе, стереотипное

*Рекомендовано Сибирским региональным
учебно-методическим центром высшего
профессионального образования
для межвузовского использования
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по технологическим
направлениям и специальностям*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2009

ББК 24.1

Г 32

Гельфман М. И., Юстратов В. П.

Г 32 Неорганическая химия: Учебное пособие. 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2009. — 528 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-0730-9

Изучение химии занимает важное место в системе подготовки специалистов для различных областей промышленности.

Предлагаемое пособие написано в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта и новыми программами курса неорганической химии для технологических направлений и специальностей.

Приводится обширный справочный материал.

ББК 24.1

Обложка
А. Ю. ЛАПШИН

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2009

© М. И. Гельфман,
В. П. Юстратов, 2009

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уважаемые студенты!

Вы приступаете к изучению химии, занимающей важное место в системе подготовки специалистов для различных областей промышленности. При производстве пластических масс и синтетических волокон, строительных материалов и продуктов питания, красителей и лекарств, в других отраслях промышленности возникают многочисленные химические проблемы. Успех работы специалиста в области любой технологии во многом будет зависеть от качества его химической подготовки.

Предлагаемое пособие написано в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта и новыми программами курса «Неорганическая химия» для технологических направлений и специальностей.

Начальные химические знания вы получили в средней школе. Однако для того, чтобы независимо от уровня вашей школьной подготовки вы имели основу, достаточную для изучения более сложных вопросов, пособие открывается двумя вводными главами и лишь с третьей главы начинается систематическое изложение курса. Прежде чем приступить к изучению неорганической химии, прочитайте введение (глава 1) и повторите материал, изложенный в главе 2. При изучении курса вы встретитесь с различными классами химических соединений. Подумайте, не следует ли повторить по школьному учебнику формулы и номенклатуру неорганических веществ.

В конце каждой главы приводятся заключение, вопросы и задачи для самоконтроля, а также перечень знаний и умений, которые вы должны были получить, изучая данную главу.

Приступая к изучению очередной главы, прежде всего ознакомьтесь с ее содержанием. Затем при повторном чтении выпишите

химические уравнения и вдумайтесь в смысл происходящих превращений. Выпишите математические формулы, разберитесь в буквенных обозначениях всех параметров и их размерностях. Попробуйте воспроизвести уравнения реакций и математические формулы, закрыв учебник. Если в данной главе имеются графики, внимательно посмотрите, какие зависимости они выражают.

Справочный материал, необходимый для решения задач, дан в таблицах, приведенных в Приложении.

В пособии приведены многочисленные задачи для самостоятельной работы и примеры решения наиболее характерных из них.

В пособии использовалась, главным образом, Международная система единиц (СИ). Однако в ряде случаев вы встретитесь с такими единицами, как атмосфера, миллиметр ртутного столба, ангстрем, литр. Это сделано умышленно, так как указанные единицы до сих пор часто встречаются в учебной и научно-технической литературе.

Мы надеемся, что предлагаемое пособие позволит вам успешно овладеть основами химии, необходимыми в дальнейшем для изучения общетехнических и технологических дисциплин.

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

1.1. ЧТО ИЗУЧАЕТ ХИМИЯ?

Химия является одной из естественных наук.

Весь окружающий нас мир представляет собой движущуюся материю в ее бесконечно разнообразных формах и проявлениях.

Вещество — это вид материи, состоящей из дискретных частиц, имеющих массу покоя.

Химия изучает качественный и количественный состав вещества. Качественный состав показывает, из каких химических элементов состоит данное вещество, количественный состав указывает, в каких количественных соотношениях находятся составляющие его элементы. Выяснение качественного и количественного состава вещества называется *химическим анализом*.

Задачей химии является изучение *строения вещества*, т. е. выяснение, из каких частиц состоит данное вещество, с помощью каких сил связаны между собой эти частицы и как они расположены в пространстве.

Химия изучает также *физические и химические свойства веществ*. К физическим свойствам относятся внешний вид вещества, его температуры плавления и кипения, способность проводить тепло и электрический ток, агрегатное состояние (твердое, жидкое, газообразное).

Химические свойства вещества характеризуют его способность превращаться в другие вещества. Такие превращения называются *химическими реакциями*. Химика интересует, какие вещества и в каком количестве образуются в результате реакции, с какой скоростью протекает реакция и т. д.

Важной задачей химии является разработка методов получения веществ, обладающих необходимыми свойствами, т. е. методов *синтеза* химических веществ. В процессе синтеза обычно получается смесь нескольких веществ. Выделение из смеси

нужного вещества в чистом виде — одна из важных задач, решаемых химией.

Итак, *химия занимается изучением состава, строения и превращений веществ, разработкой методов их получения и очистки.*

1.2. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ХИМИИ

В истории химии можно выделить несколько периодов. Рассмотрим кратко их содержание.

Первый период. Зарождение и развитие химического искусства (с древнейших времен до середины XVII в.).

Химическое искусство возникло в глубокой древности. Установлено, что в Месопотамии в XIV–XI вв. до н. э. выплавляли и очищали металлы, варили стекло, обжигали керамику. Многочисленные рецепты изготовления мазей, лекарств, красок, изложенные в папирусах, показывают высокий уровень развития химического ремесла, косметики и фармации уже в середине II тысячелетия до н. э. Широкое распространение в древности получили рецепты изготовления пищевых продуктов, обработки и окраски кож и мехов. Такие приемы, как возгонка, перегонка, экстрагирование, фильтрация, широко применялись в различных технологических операциях. В своем развитии ремесло рождало не только средства удовлетворения жизненных потребностей человека, одновременно оно будило разум — возникало желание понять внутреннюю природу вещей, объяснить различные свойства получаемых материалов.

Древнегреческие философы впервые ввели понятия об элементе, атоме, химическом соединении. Согласно Эмпедоклу (490–430 гг. до н. э.) в мире существуют четыре основных элемента: огонь, воздух, вода, земля. При их смешении и разделении образуется все многообразие природных объектов. Демокрит (460–370 гг. до н. э.) впервые ввел понятие об атоме, т. е. неделимой, абсолютно прочной и неизменной частице. Весь окружающий нас мир, согласно Демокриту, образован в результате соединения и разъединения атомов, вечно движущихся в бесконечной пустоте.

Идеи Демокрита вскоре были забыты. Представления об атомном строении вещества получили развитие лишь в конце XVIII — начале XIX в.

Великий мыслитель древности Аристотель (384–322 гг. до н. э.) предполагал существование первичной материи, характерными свойствами которой являются теплота и холод, сухость и

влажность. Свойства теплоты и сухости олицетворяли элемент огонь, а холод и влажность — элемент воду. Возможность превращения элементов друг в друга — основное положение учения Аристотеля. Идея о превращаемости элементов составила «теоретическую» основу более чем тысячелетнего периода в развитии химии, получившего название алхимии. Возникла алхимия во II–IV вв. в александрийской Академии, в которой преподавалось «священное тайное искусство» имитации благородных металлов. Алхимики стремились получить благородные металлы (золото, серебро) из металлов неблагородных с помощью гипотетического вещества — «философского камня».

В VII–XII вв. в странах Ближнего Востока возникли научные центры, в которых работали многие арабские алхимики. Они разработали теорию происхождения металлов, развивали атомистические представления, учение Аристотеля о первичности материи. Они научились взвешивать вещества с точностью до 5 мг и определили плотность ряда металлов.

Работы арабских алхимиков в дальнейшем развивались европейскими алхимиками. Производя манипуляции с веществами — обжиг, растирание, растворение, они произвольно изучали зависимость свойств веществ от их состава. Европейские алхимики впервые получили минеральные кислоты, царскую водку, этиловый спирт, эфир, щелочи, различные соли. Они создали разнообразное оснащение лабораторий: стаканы, колбы, чаши, блюда для кристаллизации, воронки, ступки, песчаные и водяные бани, печи, фильтры и т. д. Ими в XII–XIV вв. была разработана классификация веществ, впервые описано взаимодействие кислот со щелочами, описаны свойства семи известных тогда металлов, открыты сурьма, цинк, фосфор, изобретены порохи, фарфор.

В первой половине XV в. Парацельс заложил основы медицинского искусства. Он утверждал, что настоящая химия заключается не в получении золота, а в приготовлении лекарств — возникла иатрохимия, т. е. лекарственная химия.

В историю химии период алхимии вписывается как необходимое звено, без которого нельзя понять возникновение химической науки.

Второй период. Становление химии как науки (со второй половины XVII в. до конца XVIII в.).

XVII столетие явилось веком рождения химии как самостоятельной науки. Английский ученый Роберт Бойль был одним из создателей науки нового времени, с характерным для нее стремлением к постановке большого количества экспериментов,

к коллективным исследованиям. В хорошо оснащенной лаборатории Р. Бойль с ассистентами выполнил многочисленные физико-химические опыты. Он впервые начал исследование газов, он разработал основы качественного анализа в растворах и применил индикаторы для изучения кислот и оснований. Р. Бойль уделял большое внимание учению о химических элементах и считал главным признаком элемента — его свойство входить составной частью в сложные вещества.

Развитие горного дела и металлургии побуждало ученых уделять большое внимание процессам окисления и восстановления. Большие потери металла при плавке и термической обработке, увеличение массы металла при его нагревании требовали разумного объяснения. Во второй половине XVII в. зародилось учение о флогистоне, которое господствовало в химии почти 100 лет. Автором этого учения был Г. Шталь — немецкий химик и врач. Он предположил, что в процессе горения веществ из них выделяется флогистон. По мнению Штала, при сгорании дерева оно превращается в золу и флогистон. Также при прокаливании металлов изгоняется флогистон. Наоборот, при нагревании оксида металла с углем уголь отдает свой флогистон металлу. Позднее выяснилось, что флогистонная теория не позволяет правильно объяснить процесс горения. Однако она сыграла важную роль в развитии химии. Значение этой теории состоит, во-первых, в том, что металлы были признаны горючими веществами, а превращение их в оксиды — процессом горения. Во-вторых, было установлено, что способность к горению в определенных условиях может передаваться от одного вещества к другому, т. е. процесс горения (окисления–восстановления) является обратимым.

В рассматриваемый период развития химии большое значение приобрели исследования газов. В ходе этих исследований были открыты «связанный воздух» — углекислый газ (Дж. Блэк, 1756), «горючий воздух» — водород (Г. Кавендиш, 1766), «огненный воздух» — кислород (Дж. Пристли, 1774), «флогистированный воздух» — азот (Дж. Пристли, 1772).

На смену флогистонной теории горения пришла кислородная теория, согласно которой процесс горения всегда сопровождается присоединением кислорода, а восстановление — отнятием кислорода. Автором этой теории был выдающийся французский химик Антуан Лавуазье (1734–1794). С именем этого ученого связан ряд важнейших открытий. Назовем лишь главные из них:

1) экспериментально был обоснован закон сохранения массы веществ (впервые представления о сохранении массы материи

были высказаны М. В. Ломоносовым в 1748 г.); этот закон явился научным фундаментом использования уравнений химических реакций;

2) в химии утвердились количественные методы исследования с применением весов, ареометра, термометра, калориметра и т. д.;

3) была доказана непревращаемость химических элементов при химических реакциях;

4) была составлена система наименования химических элементов и их соединений, которая используется до сих пор;

5) впервые был установлен состав воды;

6) было показано, что твердое, жидкое и газообразное состояние — это лишь три разных состояния одного и того же вещества.

Третий период. Развитие химической науки на основе кислородной теории и атомно-молекулярного учения (с конца XVIII в. до 60-х гг. XIX в.).

В 1799 г. Ж. Пруст показал, что *независимо от способа получения каждого соединения, количественное соотношение входящих в него элементов остается неизменным.*

После десяти лет тщательных исследований он сформулировал закон постоянства состава. Этот закон, а также закон сохранения массы подверглись тщательной проверке другими химиками и послужили основой для следующего важного шага — предположения, что все вещества состоят из атомов.

В 1808 г. Джон Дальтон, школьный учитель из Англии выдвинул атомную теорию, основные положения которой заключались в следующем:

1) атомы представляют собой мельчайшие частицы вещества, которые невозможно разделить на составные части или превратить друг в друга;

2) все атомы одного элемента одинаковы и имеют одинаковый вес;

3) при химической реакции между двумя или несколькими элементами их атомы соединяются друг с другом в простых, целочисленных отношениях.

Идеи Дальтона заложили основу современной атомной теории. Во времена Дальтона было известно около 30 элементов. Дальтон ввел обозначения элементов в виде кружков, например:



Водород



Азот



Хлор



Сера

Символы Дальтона уступили место принятым в настоящее время буквенным обозначениям элементов. Важным научным достижением Дальтона является введение им в химию атомных масс химических элементов. В 1803 г. он составил первую таблицу относительных атомных масс, в которой за единицу была принята масса атома водорода. В дальнейшем относительные атомные массы уточнялись рядом ученых: Берцелиусом (1818–1826 гг.), Авогадро (1821 г.), Дюма (1828 г.). Для большинства химических элементов были получены значения, близкие к современным.

В начале XIX в. были открыты стехиометрические законы: закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808), закон кратных отношений (Дальтон, 1804), закон Авогадро (1811). Содержание этих законов будет рассмотрено в следующей главе. В результате указанных открытий химия стала количественной наукой.

Существенный вклад в развитие химии внес шведский химик Я. Берцелиус. В результате многочисленных трудоемких экспериментов он определил атомные массы 45 элементов, проанализировал и рассчитал процентный состав 2000 соединений. В 1811 г. Я. Берцелиус разработал химическую номенклатуру, разделив элементы на металлы и металлоиды. Предложенные им названия элементов были приняты химиками и употребляются в настоящее время. Я. Берцелиусом был открыт ряд новых химических элементов: церий (совместно с Хизингером, 1803), селен (1817), торий (1828), кремний (1823), литий (совместно с Арфведсоном, 1818), ванадий (совместно с Сефстромом, 1830), титан (1825), были систематически исследованы соединения платины и осмия. Благодаря работам Берцелиуса начала быстро развиваться аналитическая химия.

К началу 60-х гг. XIX в. сложилась картина мира, основанная на атомно-молекулярных представлениях. Прямых доказательств существования атомов тогда еще не было. Однако в процессе развития химии и физики накапливались доказательства в пользу справедливости атомистических представлений.

Четвертый период. Превращение химии в современную науку (с 60-х гг. XIX в.).

Открытие новых химических элементов, определение атомных масс побуждало ученых искать принципы их классификации. За основу классификации была взята фундаментальная характеристика химического элемента — его атомная масса. Попытки классификации элементов предпринимались многими

химиками (И. Деберейнер, 1829; Дж. Ньюлендс, 1866; Л. Мейер, 1869). В 1869 г. Д. И. Менделеев открыл периодический закон, благодаря которому многие понятия общей и неорганической химии приобрели более строгий смысл. К концу 90-х гг. XIX в. этот закон получил общее признание, он позволил ученым систематизировать накопившиеся результаты экспериментов и предвидеть новые открытия. Сущность периодического закона и его значение будут подробно рассмотрены в следующих главах.

До 60-х гг. XIX в. химики упорно изучали состав веществ, занимались их классификацией. По мере накопления сведений о веществе становилось ясно, что задача науки состоит в выяснении зависимости свойств веществ от их состава и строения. Выдающихся успехов на этом пути добилась органическая химия. В 1861 г. казанский химик А. М. Бутлеров сформулировал теорию строения органических соединений. Дальнейшее развитие эта теория получила в трудах В. В. Марковникова, открывшего закономерности взаимного влияния атомов в химических соединениях. В 60-х гг. XIX в. были получены и исследованы непредельные соединения, производные этилена и ацетилена. К 70-м гг. XIX в. накопились факты, которые теория химического строения объяснить не могла. Следующим шагом явилось создание и развитие стереохимии — учения о пространственном расположении атомов, об изомерии. В 1893 г. швейцарский химик А. Вернер, используя представления о пространственном строении соединений углерода, разработал координационную теорию строения комплексных соединений металлов. Появление новых теорий способствовало бурному развитию синтеза многочисленных химических соединений.

Периодический закон Д. И. Менделеева и теория строения А. М. Бутлерова как бы завершили период развития химии, в течение которого главными объектами изучения были состав и свойства вещества. В конце XIX в. внимание химиков все больше привлекается к исследованию химических реакций и законов, которым они подчиняются. Развивается физическая химия, основы которой были заложены М. В. Ломоносовым. Появилась химическая теория растворов Д. И. Менделеева, были исследованы свойства разбавленных растворов, была создана теория электролитической диссоциации, развивались стереохимия и термодинамика, учение о скорости химических реакций и катализе. Все эти разделы физической химии имеют сейчас первостепенное значение и будут рассмотрены в последующих главах.

Мы рассмотрели основные этапы пути, который прошла химия, постепенно превращаясь из древнего ремесла в современную точную науку.

Каждому, кто изучает химию, необходимо иметь представление об истории ее развития, ибо, как писал А. М. Бутлеров, «при взгляде на прошлое молодые люди будут черпать для себя наставление для того, чтобы работать с большей пользой в будущем».

1.3. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ

Химия является одной из важнейших наук о природе. Изучение химических закономерностей должно способствовать формированию у будущих специалистов естественнонаучного мировоззрения, развитию самостоятельного научного мышления.

В настоящее время не существует ни одной отрасли техники и технологии, где не применяются химические вещества и не осуществляются химические процессы. Приведем несколько актуальных направлений применения химии.

1. Технология неорганических веществ.

Прикладная неорганическая химия является основой крупномасштабных производств серной, азотной, соляной, фосфорной кислот, соды, аммиака, хлора, фтора, водорода, солей, используемых в различных отраслях промышленности.

2. Новые материалы.

Состояние и экономическая эффективность машиностроения и строительной индустрии все больше определяются производством синтетических материалов: пластмасс, каучуков, пленок, термостойких пластиков, композиционных полимеров.

В таких отраслях промышленности, как электротехника, электроника, приборостроение, все шире применяются новые неорганические материалы для интегральных схем, телевизионных экранов, люминесцентных ламп, сверхпроводниковых и магнитных устройств. В энергетике, помимо применения тугоплавких и жаростойких материалов, достижения неорганической химии используются для производства новых химических источников тока, строительства ядерных реакторов и производства материалов для ядерной энергетики (ядерного топлива, замедлителей нейтронов, конструкционных материалов), материалов для прямого преобразования солнечной и тепловой энергий в электрическую.

3. Проблемы сельскохозяйственного производства.

Первый путь решения этих проблем — повышение урожайности сельскохозяйственных культур. Этому способствует разви-

тие производства минеральных удобрений, разработка средств борьбы с болезнями растений и их вредителями. Другой путь — экономия сельскохозяйственного сырья. Производство синтетических тканей, красителей, заменителей жиров и т. д. равноценно увеличению производства сельскохозяйственных продуктов.

4. Охрана окружающей среды.

К числу задач химии относятся разработка методов обнаружения и количественного определения вредных примесей в окружающей среде, изучение поведения различных веществ в природе, их круговорота, влияния хозяйственной деятельности человека на эти процессы. На основе этих знаний разрабатываются безотходные или малоотходные производства, способы обезвреживания и утилизации промышленных и бытовых отходов.

В последнее время возникла и быстро развивается новая область неорганической химии — *нанотехнология*. Особенность нанотехнологии заключается в том, что процессы и совершаемые действия происходят в нанометровом диапазоне пространственных размеров (нанометр — $1 \cdot 10^{-9}$ м). В отличие от традиционных технологий, где для проведения реакций используют микроскопические или микронные объемы материала, «сырьем» в случае нанотехнологий являются отдельные атомы или молекулы. Применение новых технологий позволило получить так называемые *нанотрубки* (диаметром около 1 нм и длиной несколько микрон) из ряда неорганических веществ, в частности оксидов. Эти трубки обладают рядом уникальных свойств. К ним относятся высокая каталитическая активность V_2O_5 , полупроводниковые характеристики ZnO , термическая устойчивость и механическая прочность Al_2O_3 и SiO_2 и др.

По прогнозам специалистов, новые технологии уже в ближайшем будущем могут в корне изменить медицину, энергетику, биотехнологию, электронику и другие области.

Приведенный выше далеко не полный перечень проблем, решаемых химией, свидетельствует о том, что знание химических закономерностей и свойств конкретных веществ крайне необходимо специалисту-технологу независимо от области производства, в которой он работает.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ

2.1.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Атом — наименьшая частица химического элемента, носитель его свойств. Каждому химическому элементу соответствует совокупность определенных атомов.

Связываясь друг с другом, атомы одного или разных элементов образуют более сложные частицы — *молекулы*.

Молекула — микрочастица, образованная из двух или большего числа атомов и способная к самостоятельному существованию.

Все многообразие химических веществ (твердых, жидких, газообразных) обусловлено различными сочетаниями атомов и молекул между собой.

Простое вещество состоит из атомов одного элемента, например, Fe, O₂. В первом случае наименьшая частица простого вещества, сохраняющая его химические свойства, — это атом железа, во втором примере — это молекула кислорода, состоящая из двух атомов.

Сложное вещество состоит из атомов разных элементов, например H₂O, CH₄.

Абсолютные массы атомов и молекул $m_0(X)$ очень малы, однако современные методы исследования позволяют их определять с большой точностью. Так, масса атома углерода $m_0(\text{C}) = 1,993 \cdot 10^{-26}$ кг, а масса молекулы воды $m_0(\text{H}_2\text{O}) = 2,990 \cdot 10^{-26}$ кг. Пользоваться такими величинами в расчетах неудобно. Поэтому в химии используют не абсолютные значения масс, а относительные. *Атомная единица массы (а.е.м.)* равна 1/12 массы атома углерода ¹²C.

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_0(\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Относительная атомная масса $A_r(X)$ — это масса атома, выраженная в а.е.м. Относительная атомная масса — величина безразмерная. Например, относительная атомная масса кислорода:

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_0(\text{O})}{\frac{1}{12}m_0(\text{C})} = 15,999.$$

Это значение относительной атомной массы кислорода приведено в периодической системе элементов.

Относительная молекулярная масса $M_r(X)$ — масса молекулы X , выраженная в а.е.м. Например, относительная молекулярная масса воды равна

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_0(\text{H}_2\text{O})}{\frac{1}{12}m_0(\text{C})} = \frac{2,990 \cdot 10^{-26}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 18,01.$$

Относительная молекулярная масса равна сумме произведений относительных атомных масс атомов на их число:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + 1A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18.$$

Количество вещества — физическая величина, определяемая числом его структурных единиц — атомов, молекул, ионов. Количество вещества обозначается $\nu(X)$. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль — это количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц, сколько их содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Поскольку абсолютную массу атома углерода мы уже знаем, можно рассчитать, сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C или в 1 моле любого вещества.

$$N_A = \frac{0,012}{1,993 \cdot 10^{-26}} = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Число $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ называется числом Авогадро. N_A не зависит ни от природы вещества, ни от его агрегатного состояния.

Молярной массой $M(X)$ называется масса одного моля вещества. Она равна частному от деления массы вещества на его количество.

$$M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)}.$$

Размерность молярной массы: кг/моль или г/моль. Зная молярную массу, можно рассчитать абсолютную массу молекулы или атома.

$$m_0(X) = \frac{M(X)}{N_A}.$$

Важно помнить, что *молярная масса $M(X)$* , выраженная в г/моль, численно равна *относительной молекулярной массе $M_r(X)$* .

Так, относительная молекулярная масса азотной кислоты $M_r(\text{HNO}_3) = 63$. Следовательно, молярная масса азотной кислоты $M(\text{HNO}_3) = 63$ г/моль. Из сказанного следует, что, зная массу вещества и его молярную массу, легко найти количество вещества:

$$\nu(X) = \frac{m(X)}{M(X)}.$$

2.2. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

Химическая формула соединения указывает на его качественный состав, т. е. какие химические элементы содержатся в нем, и количественный состав, т. е. в каком соотношении находятся атомы разных элементов. Так, формула диоксида углерода CO_2 указывает, что в этом соединении на каждый атом углерода приходится два атома кислорода, а, учитывая молярные массы этих элементов, что на 12 г углерода приходится $2 \cdot 16 = 32$ г кислорода.

Под эмпирической формулой понимают простейшую формулу данного вещества, которую устанавливают на основании результатов химического анализа. Эмпирическая формула может не соответствовать *истинной молекулярной формуле*. Например, эмпирическая формула бензола CH , а пероксида водорода HO , в то время как истинные формулы этих соединений соответственно C_6H_6 и H_2O_2 . Для определения истинной формулы помимо химического анализа необходимо одним из существующих методов определить молярную массу вещества. Рассмотрим на примере, как устанавливается эмпирическая формула.

Пример 1. По результатам анализа соединение содержит 82,98% калия и 17,02% кислорода. Необходимо преобразовать массовые соотношения элементов в мольные. Для этого разделим процентное содержание каждого элемента на его молярную массу:

$$\nu(\text{K}) = \frac{82,98(\text{масса калия})}{39,1(\text{молярная масса калия})} = 2,12.$$

$$\nu(\text{O}) = \frac{17,2(\text{масса кислорода})}{16,0(\text{молярная масса кислорода})} = 1,06.$$

$$\frac{\text{K}}{\text{O}} = \frac{2,12}{1,06} = \frac{2}{1}.$$

Эмпирическая формула соединения K_2O .

Для любого соединения, формула которого известна, можно рассчитать массовую долю (процентное содержание) каждого компонента.

Пример 2. Рассчитаем массовую долю ω компонентов в оксиде алюминия Al_2O_3 .

Из формулы следует, что в этом соединении на 2 моля алюминия приходится 3 моля кислорода. Переведем молярные количества в массовые:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{2M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 27}{2 \cdot 27 + 3 \cdot 16} \cdot 100\% = 52,94\%;$$

$$\omega(\text{O}) = 100 - 52,94 = 47,06\%.$$

Рассмотрим еще один пример расчета по химической формуле.

Пример 3. Сколько граммов железа содержится в 50 г сульфата железа (II)?

$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}.$$

$$M(\text{FeSO}_4) = 56 + 32 + 4 \cdot 16 = 152 \text{ г/моль}$$

$$(\text{Fe}) = (56/152) \cdot 100 = 36,84\%$$

$$m(\text{Fe}) = 50 \cdot 0,3684 = 18,42 \text{ г}$$

2.3. ОСНОВНЫЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Стехиометрией называется учение о соотношениях (массовых или объемных) реагирующих веществ. Стехиометрия используется во всех областях химии.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ

Представления о сохранении массы веществ были обобщены в трудах М. В. Ломоносова. В 1748 г. он писал: «Все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается от чего-то другого». К концу XVIII в. количественные методы исследования привели химиков к очень важному выводу о том, что какие бы изменения ни претерпевали простые и сложные вещества, природа и масса химических элементов остаются неизменными. Это фундаментальное положение становится основой дальнейших количественных химических исследований. Выдающейся заслугой А. Лавуазье было экспериментальное приложение принципа сохранения массы к решению важнейших вопросов химии. Итак, *общая масса продуктов реакции равна общей массе веществ, вступивших в реакцию*. В 1766 г. А. Лавуазье писал: «Весы — это верный способ испытания, который химиков не обманывает. Определение веса исходных веществ и продуктов до и после опытов —

основа всего надежного и точного, что может быть сделано в химии».

Сейчас мы знаем, что сохранение массы в процессе реакции не является универсальным законом. Любое превращение, в ходе которого выделяется или поглощается энергия, сопровождается изменением массы в соответствии с уравнением Эйнштейна:

$$E = \Delta m \cdot c^2,$$

где E — количество энергии, Δm — изменение массы, c — скорость света в пустоте.

Таким образом, закон сохранения массы является частным случаем закона сохранения массы и энергии.

Изменение массы Δm оказывается ощутимым для ядерных реакций, рассматриваемых в следующей главе, так как они сопровождаются выделением огромного количества энергии.

Пример. Рассчитаем величину Δm для химической реакции, при которой выделяющаяся энергия составляет 400 кДж/моль:

$$\Delta m = \frac{400\,000 \text{ Дж} \cdot 10^7 \frac{\text{Эрг}}{\text{Дж}}}{\left(3,0 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}}\right)^2} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ г.}$$

В приведенной формуле 10^7 — переводной множитель от джоулей к эргам, а $3 \cdot 10^{10}$ см/с — скорость света в пустоте.

Такое изменение массы очень трудно обнаружить экспериментально. Поэтому к химическим реакциям вполне применим сформулированный выше закон сохранения массы.

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА

После работ А. Лавуазье главной задачей химических исследований стало решение вопроса: могут ли химические элементы связываться между собой в любых количествах или же они обладают ограниченной способностью к образованию соединений? Иными словами, должно ли всегда соблюдаться строго определенное постоянство состава соединений или элементы могут образовывать соединения, состав которых может изменяться непрерывно? Французский химик Ж. Пруст на основании результатов анализа оксидов и сульфидов металлов в 1801 г. сформулировал закон постоянства состава.

Данное соединение независимо от способа приготовления имеет определенный постоянный весовой состав.

Другой французский ученый К. Бертолле утверждал, что при окислении, например, свинца и олова идет непрерывное присоединение кислорода, в результате чего образуется множество химических соединений, состав которых изменяется непрерывно. Почти десятилетняя полемика между Прустом и Бертолле завершилась победой первого: в 1810 г. закон постоянства состава химических соединений был признан как закон природы.

Дальнейшее развитие химии показало, что наряду с соединениями постоянного состава (получившими название дальтони-дов) существуют соединения переменного состава — бертоллиды. К первым относятся все соединения, состоящие из молекул. Бертоллиды встречаются среди оксидов, гидридов, сульфидов и некоторых других веществ, имеющих кристаллическую структуру — их состав зависит от способа получения (например, от температуры и давления). Оба закона — закон сохранения массы и закон постоянства состава легко объясняется исходя из атомной теории Дальтона.

ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Ж. Пруст, производя анализ оксидов различных металлов, выражал результаты анализа в процентном содержании кислорода. Так, например, он нашел, что в оксидах свинца содержится 7,1; 9,3; 13,3% кислорода. Такой способ выражения состава не позволял обнаружить количественные соотношения элементов в соединении. Д. Дальтон в 1803 г. высказал гениальное предположение, что *относительное содержание элементов можно определить, если подсчитать, например, количество кислорода в разных соединениях, приходящееся на одно и то же количество другого элемента.*

Он показал, что в оксиде углерода (II) на 44 весовые части углерода приходится 56 частей кислорода, а в оксиде углерода (IV) на 44 части углерода — 112,6 частей кислорода, т. е. в 2 раза больше. Так был открыт один из важнейших законов химии — *закон кратных отношений.*

Если два элемента образуют между собой два или несколько соединений, то количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же количество другого элемента, относятся как простые целые числа.

Причину таких количественных соотношений можно было объяснить с помощью представлений об атомах. С момента открытия закона кратных отношений химические реакции стали рассматриваться с позиций атомистической теории.

ЗАКОН ОБЪЕМНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Успехи химии газов во второй половине XVIII в. и изобретение приборов для измерения объемов вступающих в реакцию газов привели к установлению газовых законов и созданию молекулярной теории.

Ж. Гей-Люссак в 1808 г. открыл закон объемных отношений.

Объемы газов, реагирующих между собой или образующихся при химической реакции, относятся как небольшие целые числа.

Если закон кратных отношений Дальтона описывал соотношение масс реагирующих веществ, то закон Гей-Люссака устанавливал простые кратные отношения между объемами реагирующих газов. Исследования Гей-Люссака служили важными подтверждениями атомистической теории Дальтона.

ЗАКОН АВОГАДРО

В 1811 г. итальянский физик и химик А. Авогадро высказал два основных положения, послужившие основой его молекулярной теории.

1. Как сложные, так и простые вещества состоят из молекул, которые образованы из двух или большего числа атомов.

2. Существуют простые отношения между объемами газообразных веществ и числом молекул, которые в них содержатся.

Авогадро сформулировал следующий закон, который носит его имя. *В равных объемах различных газов, измеренных при одинаковых температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул.*

Молекулярная гипотеза Авогадро явилась дальнейшим развитием атомистической теории Дальтона. Однако химики поняли важность гипотезы Авогадро лишь спустя полвека, когда она была возрождена его учеником С. Канниццаро. Из закона Авогадро вытекает важное следствие: *одинаковое число молекул различных газов при одних и тех же условиях занимает равные объемы, а, значит, 1 моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем.*

Рассчитаем, какой объем занимает 1 моль водорода при нормальных условиях (273 К, 101325 Па). Молярная масса водорода $1,008 \cdot 2 = 2,016$ г/моль, а масса 1 дм³ водорода при нормальных условиях составляет 0,09 г. Разделив молярную массу на массу 1 дм³, получим $2,016/0,09 = 22,4$ дм³. Таким образом, *при нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 дм³. Этот объем называют молярным объемом V_m .*

$$V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

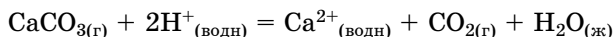
2.4. ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Химическое уравнение (уравнение химической реакции) — способ описания процесса химического превращения веществ, отражающий качественные и количественные изменения, происходящие в результате реакции.

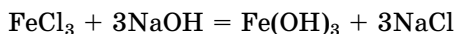
Химическое уравнение, прежде всего, показывает, какие вещества были взяты для реакции и какие продукты получены. Каждая формула, входящая в уравнение, указывает точный состав веществ — в этом проявляется закон постоянства состава.

Из химического уравнения следует, что число атомов каждого вида до реакции равно числу атомов этого элемента после реакции. Таким образом, в химическом уравнении отражается закон сохранения массы.

Большинство химических реакций являются сложными, т. е. состоят из нескольких последовательных стадий. *Химическое уравнение ничего не дает информации об отдельных стадиях или, как говорят, о механизме реакции.* В ходе многих реакций не происходит полного превращения исходных веществ в продукты реакции, процесс как бы останавливается, в этом случае получается смесь начальных веществ с конечными. *Химическое уравнение никак не отражает полностью протекания реакции.* Более того, если написано уравнение реакции, это еще не означает, что реакция возможна. Помимо уравнения для полного представления о каждой реакции необходимо знать ряд закономерностей, с которыми мы познакомимся в дальнейшем. В некоторых случаях при составлении уравнения реакции бывает необходимо указать физическое состояние каждого вида частиц. Например, уравнение



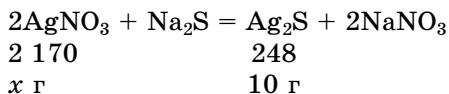
указывает, что твердый карбонат кальция реагирует в водном растворе с ионами водорода с образованием в растворе ионов кальция, газообразного диоксида углерода и жидкой воды. Химические уравнения позволяют производить количественные расчеты. Установление весовых соотношений веществ, участвующих в реакции, производится на основе понятия *молей*. Коэффициенты, стоящие в уравнении перед формулами соединений, указывают, сколько молей каждого вещества участвует в реакции. Поскольку молярные массы веществ известны, уравнение позволяет определить весовое соотношение веществ. Так, уравнение:



указывает, что 1 моль хлорида железа и 3 моля гидроксида натрия, вступая в реакцию, образуют 1 моль гидроксида железа и 3 моля хлорида натрия. Поскольку молярные массы известны: $M(\text{FeCl}_3) = 162,5$ г/моль; $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль; $M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 107$ г/моль; $M(\text{NaCl}) = 58,5$ г/моль, приведенное уравнение указывает также, что 162,5 г FeCl_3 и $3 \cdot 40 = 120$ г NaOH образуют 107 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и 175,5 г NaCl (проверьте, выполняется ли закон сохранения массы).

Рассмотрим несколько примеров расчетов по химическим уравнениям.

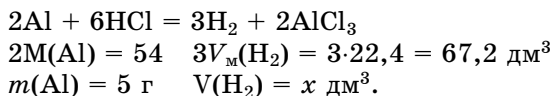
Пример 1. Сколько граммов нитрата серебра необходимо для получения 10 г сульфида серебра по уравнению



В данном примере дана масса одного из веществ. Прежде всего под соответствующими формулами необходимо указать молярные массы обоих веществ и заданную массу вещества. Далее необходимо найти искомую массу из выражения

$$\begin{aligned} 10/248 &= x/340; \\ x &= 13,71 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 2. Сколько кубических дециметров водорода, измеренного при нормальных условиях, получается в результате растворения 5 г алюминия в хлороводородной кислоте?

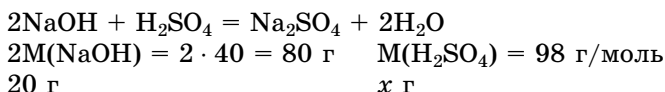


Этот пример отличается от предыдущего только тем, что необходимо определить объем газообразного вещества. В таких случаях расчет можно производить, используя не молярную массу, а молярный объем газа:

$$\begin{aligned} 5/54 &= x/67,2; \\ x &= 6,22 \text{ дм}^3. \end{aligned}$$

Пример 3. Сколько граммов сульфата натрия получится при взаимодействии 20 г гидроксида натрия с 20 г серной кислоты?

В отличие от предыдущего примера, здесь заданы массы обоих реагирующих веществ. В таких случаях прежде всего необходимо установить, какое из веществ имеется в избытке, а какое в недостатке.



Рассчитываем, сколько граммов H_2SO_4 потребуется для реакции с 20 г NaOH :

$$20/80 = x/98; \quad x = 24,5 \text{ г.}$$

Таким образом, серная кислота дана в недостатке. Необходимо помнить, что *все дальнейшие расчеты ведут исходя из количества вещества, взятого в недостатке.*

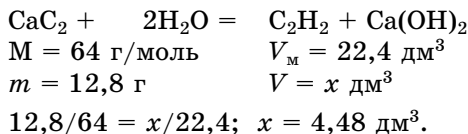


$$20/98 = x/142; \quad x = 28,97 \text{ г.}$$

Обычно при проведении реакции в лаборатории или в производственных условиях нужный продукт получается в количестве меньшем, чем можно было ожидать по уравнению реакции. В таких случаях рассчитывают выход продукта, который выражают в процентах.

Пример 4. При взаимодействии 12,8 г карбида кальция CaC_2 с водой получено 3 дм³ ацетилена C_2H_2 при нормальных условиях. Рассчитайте выход ацетилена.

Прежде всего по уравнению реакции необходимо рассчитать теоретически возможный объем ацетилена:



Выход ацетилена:

$$3/4,48 \cdot 100\% = 67\%.$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В каких случаях наименьшей частицей простого вещества, сохраняющей свойства данного вещества, является молекула?
2. Что показывает число Авогадро?
3. Во сколько раз молярная масса вещества больше абсолютной массы его молекулы?
4. Что показывает химическая формула? Какие расчеты можно производить по формулам?

5. Как установить эмпирическую формулу вещества на основании результатов его анализа?
6. В каких случаях наблюдаются отклонения от закона сохранения массы?
7. В чем состоит сущность спора между Бертолле и Прустом? Какой закон был установлен в результате этого спора? В каких случаях этот закон неприменим?
8. Перечислите основные законы химии, которые подтверждают правильность атомистической теории.
9. Что показывает химическое уравнение? Какие сведения о реакции нельзя почерпнуть из ее уравнения?
10. Какие расчеты можно производить по химическим уравнениям?
11. Сколько атомов содержится: а) в 1 моле железа; б) в 1 моле газообразного кислорода; в) в 1 моле серной кислоты?
12. Сколько молей содержится в стакане воды (200 г)? Сколько там молекул?
13. В 180 г воды растворили 5,85 г хлорида натрия. Сколько частиц содержится в полученном растворе?
14. Какова абсолютная масса: а) атома натрия; б) молекулы NO_2 ?
15. Какова масса в граммах $3,02 \cdot 10^{21}$ атомов железа?
16. Где содержится больше атомов: а) в 1 г углерода или в 1 г кремния; б) в 1 моле углерода или в 1 моле кремния?
17. Сколько молей атомов кислорода необходимы для получения 1 моля молекул воды? Сколько молей газообразного кислорода соответствует этому количеству воды?
18. Рассчитать массовую долю: а) кислорода в нитрате калия; б) азота в сульфате аммония; в) углерода в этаноле.
19. Определите эмпирические формулы следующих веществ по результатам их элементного анализа: а) 13,13% Н; 34,72% О; 52,14% С; б) 18,40% S; 36,72% О; 44,88% К; в) 43,48% Cl; 17,18% N; 9,89% Н; 29,46% С.
20. Элемент X, имеющий относительную атомную массу 30,97, с элементом Y образует соединение XY_3 . Рассчитайте относительную атомную массу Y, если известно, что 2,5718 г X вступает в реакцию с 4,7334 г Y.
21. Элементы X, Y и Z образуют соединение X_2YZ_4 . Относительные атомные массы X, Y и Z равны соответственно 22,99, 32,06 и 16,00. Сколько граммов Y и Z соединяются с 1,00 г X?
22. Смесь, состоящую из 2 дм^3 кислорода и 2 дм^3 водорода, взятую при нормальных условиях, подожгли. Сколько граммов воды получилось в результате реакции?
23. При взаимодействии с соляной кислотой 1,000 г сплава магния и натрия образовалось 0,0605 г водорода. Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

СТРОЕНИЕ АТОМА

Ряд научных открытий, сделанных учеными-физиками во второй половине XIX века, свидетельствовали о том, что атом — частица сложная. Прежде чем переходить к современной теории строения атома, рассмотрим сущность этих открытий.

3.1. АТОМ — ЧАСТИЦА СЛОЖНАЯ

КАТОДНЫЕ ЛУЧИ

В середине XIX века французский ученый Р. Массон впервые исследовал прохождение электрических зарядов через стеклянную трубку с разреженным газом. В дальнейшем такие исследования были продолжены английским физиком В. Круксом.

Трубка Крукса (рис. 1) представляет собой стеклянный баллон, в который впаяны два электрода: катод 1 и анод 2. Трубка присоединялась к вакуумному насосу, с помощью которого давление газа снижалось до 10^{-4} атм. Поверхность трубки 3, противолежащая катоду, покрывалась фосфоресцирующим составом. После подключения к электродам высокого напряжения (несколько тысяч вольт) наблюдалось яркое свечение стекла. В результате этих наблюдений Крукс пришел к выводу, что из катода выходит поток лучей, которые были названы *катодными лучами*. Если на пути катодных лучей находится какое-нибудь препятствие 4, то на фосфоресцирующей поверхности наблюдается тень этого предмета. Отсюда был сделан вывод, что катодные лучи, как любое другое излучение, распространяются прямолинейно.

Если на пути катодных лучей вместо пластинки 4 поместить легкое колесико с лопастями, оно вращается. Значит, катодные лучи представляют собой поток частиц. Поместив трубку в элек-

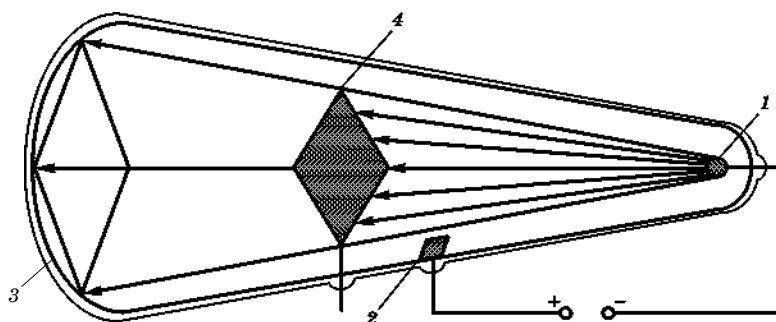


Рис. 1
Трубка Крукса

трическое и магнитное поля, Крукс обнаружил отклонение катодных лучей под влиянием этих полей. Направление отклонения указывало на то, что катодные лучи — это поток отрицательно заряженных частиц. В дальнейшем (1891) Г. Стоней назвал эти частицы электронами — мельчайшими частицами электричества (электрон (*греч.*) — янтарь, вещество, которое электризуется при трении).

ЗАРЯД И МАССА ЭЛЕКТРОНА

Английский физик Дж. Дж. Томсон продолжил подробные исследования катодных лучей. В 1897 г. он сконструировал разрядную трубку, схематически представленную на рис. 2. Катодные лучи выходят из катода 1, проходят через отверстие в аноде 2 и щель 3 и попадают в электрическое 4 и магнитное поля (последнее на рисунке не показано). Далее лучи попадают на флуоресцентный экран со шкалой 5. Томсон обнаружил, что под действием полей наблюдается отклонение катодных лучей, которое фиксируется на шкале. Величина отклонения зависит от силы

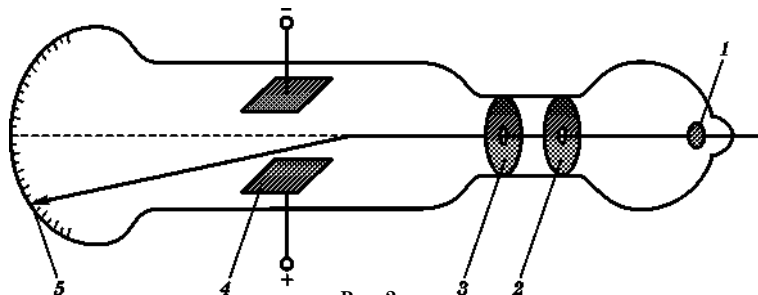


Рис. 2
Прибор Томсона

поля, заряда и массы частиц. Измеряя отклонение пучка электронов в зависимости от напряженности поля, Томсон рассчитал отношение заряда электрона к его массе e/m . Это отношение оставалось постоянным независимо от того, каким газом была заполнена трубка. На этом основании был сделан важный вывод, что электроны присутствуют в любом веществе. Отношение e/m , найденное Томсоном, оказалось равным $1,76 \cdot 10^{11}$ Кл·кг⁻¹ (Кл — кулон, единица заряда в СИ). Учитывая важность исследований Томсона, его считают первооткрывателем электрона.

Следующий шаг в исследовании электрона был сделан американским физиком Р. Миллиkenом, который определил величину заряда электрона e . Схема опыта Милликена представлена на рис. 3.

С помощью пульверизатора 1 мельчайшие капельки масла распыляли между двумя параллельными металлическими пластинами 2 и за их движением наблюдали с помощью микроскопа 3. Капельки масла облучались рентгеновскими лучами 4, образующиеся в результате ионизации воздуха электроны прилипали к капелькам масла, и на них собирались один, два или несколько электронных зарядов. Под действием земного притяжения капли масла должны были постепенно опускаться вниз. Если в области нахождения капелек создать электрическое поле, причем верхнюю пластину зарядить положительно, а нижнюю отрицательно, то, постепенно увеличивая силу поля, можно добиться такой величины, при которой капли масла остаются неподвижными. Это имеет место тогда, когда силы электростатического притяжения уравнивают силы земного притяжения. Зная

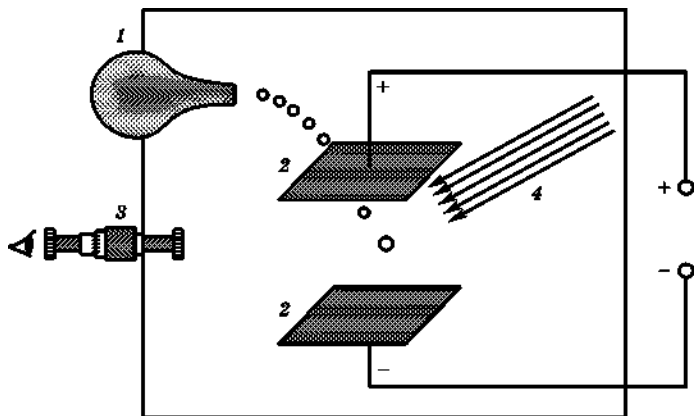


Рис. 3
Опыт Милликена

силы этих полей, массы и размеры капель, Милликен установил, что каждая капелька масла несет заряд, представляющий целое кратное от некоторого минимального заряда, который может рассматриваться как единица электрического заряда, т. е. электрон. Заряд электрона оказался равным $4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц или $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Этой минимальной величине заряда приписывают обычно значение -1 .

Зная отношение, найденное Томсоном, и величину заряда электрона e , нетрудно найти массу электрона. Она равна $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ

Немецкий физик В. Рентген в 1895 г. проводил опыты с газоразрядными трубками, подобными трубке Крукса, в которых между катодом 1 и анодом 2 помещалась металлическая пластина 3 (рис. 4.). Он обнаружил, что катодные лучи, т. е. поток электронов, сталкиваясь с металлической пластиной, вызывают появление нового излучения 4, обладающего огромной проникающей способностью. Рентген назвал эти лучи X-лучами. Позднее их стали называть *рентгеновскими лучами*. Рентгеновские лучи по своей природе подобны видимому и ультрафиолетовому свету и отличаются от них только длиной волны.

Из курса физики известно, что формулой Планка энергия электромагнитного излучения E связана с частотой колебаний ν :

$$E = h\nu, \quad (3.1)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,67 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

В свою очередь, частота колебаний обратно пропорциональна длине волны:

$$\nu = c/\lambda, \quad (3.2)$$

где c — скорость света в пустоте.

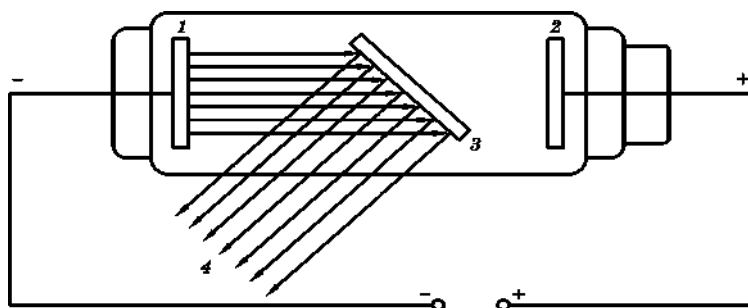


Рис. 4
Рентгеновская трубка

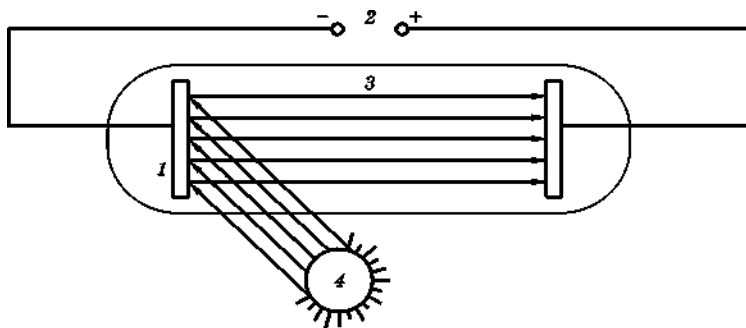


Рис. 6
Фотоэлектрический эффект

В настоящее время этот эффект широко используется в приборах, называемых *фотоэлементами*.

2. Способность света вызывать фотоэффект зависит от его энергии. Ультрафиолетовое излучение (солнечный свет) вызывает выход электронов из вольфрама, в то время как видимая часть спектра такой способностью не обладает.

3. Различные металлы проявляют разную способность отдавать электроны под действием света. Так, в описанных опытах катод из цезия испускал электроны под действием видимого света.

Основываясь на результатах опытов, А. Эйнштейн пришел к выводу, что свет состоит из отдельных частиц, обладающих определенной энергией. Эти частицы были названы *фотонами*. Фотоны, соударяясь с поверхностью металла, выбивают из атомов электроны. Это происходит в том случае, если фотоны обладают достаточной энергией или частотой (см. уравнение 3.1). Открытие фотоэлектрического эффекта явилось подтверждением двойственной природы света.

Описанные открытия свидетельствовали о том, что атом — частица сложная и что в состав атома входят электроны. Однако в обычном состоянии атомы заряда не имеют.

В 1898 г. Дж. Томсон предположил, что атом представляет собой твердый шар из положительно заряженного вещества, в который, как изюминки в пироге, вкраплены электроны.

ПРОТОНЫ

Протон был открыт с помощью прибора, подобного использованному Томсоном для определения отношения заряда к его массе (см. рис. 2.). Вместо простого катода в данном случае использовался источник ионов водорода H^+ , которые затем пропускались

через трубку. Проходя через электрическое и магнитное поля, пучок ионов отклоняется подобно тому, как отклоняется поток электронов. Опыты показали, что ионы водорода несут единственный положительный заряд, равный по величине, но противоположный по знаку заряду электрона (если заряд электрона считать равным -1 , то ионам водорода должен быть приписан заряд $+1$). Эти частицы впоследствии получили название *протонов* (от греческого «первичный»). Установив из описанных выше экспериментов отношение e/m , удалось определить массу протона. Она оказалась равной $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Таким образом, масса протона в 1836 раз больше массы электрона и составляет приблизительно 1 а.е.м.

После открытия протона Томсон высказал гипотезу, согласно которой электроны и протоны равномерно распределены в объеме атома.

3.2. АТОМНОЕ ЯДРО ЯДЕРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА. НЕЙТРОНЫ

В 1909–1911 гг. английский физик Э. Резерфорд совместно со своими учениками поставил опыты, позволившие исследовать внутреннее строение атома (рис. 7.). На поверхность тонкой металлической фольги 2 от источника радиоактивного излучения 1 был направлен поток положительно заряженных так называемых α -частиц (подробнее о природе α -частиц мы будем говорить в связи с радиоактивностью). На пути α -частиц был установлен флуоресцирующий экран 3, позволяющий наблюдать за направлением дальнейшего движения частиц. Было установлено, что подавляющее число частиц проходит через металл, практически не изменяя своего направления. Лишь отдельные частицы (в среднем одна из десяти тысяч) отклонялись, причем это отклонение было настолько резким, что частицы летели почти в обратном направлении. Это неожиданное открытие привело Резерфорда к мысли о том, что большая часть массы атома сосредоточена в положительно заряженном *ядре* (поэтому α -частицы так сильно отклоняются). Расчеты показали, что размер ядра составляет приблизительно $1/10000$ размера атома.

Первоначально было сделано предположение, что ядро состоит только из протонов. Однако в дальнейшем оказалось, что массы всех атомов, кроме атома водорода, больше массы находящихся в них протонов. Эту разницу стали приписывать наличию

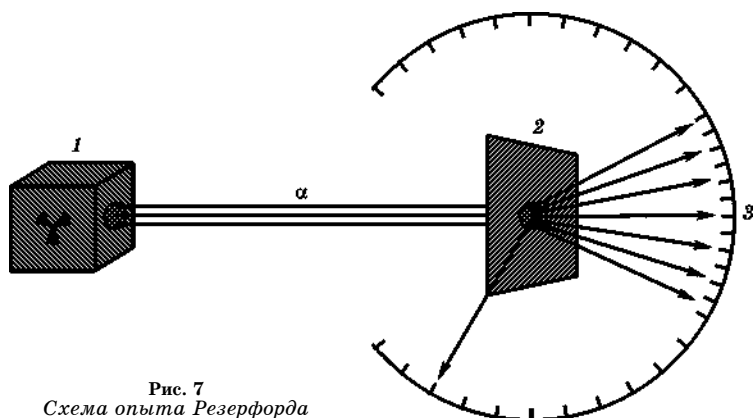


Рис. 7
Схема опыта Резерфорда

в ядре еще одного типа частиц, названных нейтронами (от латинского «промежуточное», «нейтральное»). В то время нейтроны еще не были обнаружены экспериментально. В 1933 г. английский физик Дж. Чедвик открыл существование нейтронов при исследовании радиоактивности. С тех пор возникла теория, согласно которой в состав ядра входят протоны и нейтроны.

АТОМНЫЙ НОМЕР

Выше мы рассмотрели сущность рентгеновских лучей. В 1913 г. ученик Резерфорда Г. Мозли изучал спектры рентгеновского излучения, испускаемого различными металлами. Он обнаружил, что спектр характеризуется несколькими резкими максимумами. В качестве примера на рис. 8 приведен рентгеновский спектр излучения рубидия. Мозли заметил, что при использовании рентгеновской трубки с мишенями из различных металлов спектральные пики наблюдались при несколько различающихся длинах волн. Наиболее интенсивный пик, обозначенный на рисунке K_α , при применении мишени из марганца появлялся при длине волны $2,10 \text{ \AA}$, при замене марганцевой мишени на железную пик сдвигался к длине волны $1,93 \text{ \AA}$, а в случае кобальтовой мишени обнаруживался при длине волны $1,79 \text{ \AA}$ и т. д. Таким образом, длина волны однозначно характеризует элемент,

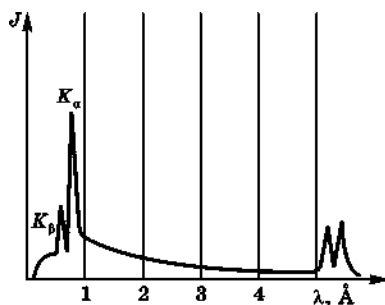


Рис. 8
Рентгеновский спектр излучения рубидия

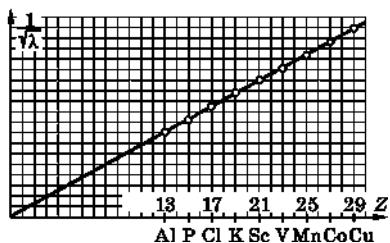


Рис. 9
Зависимость $1/\sqrt{\lambda}$ от порядкового
номера элементов

из которого была сделана мишень. Она увеличивается с возрастанием атомной массы.

Мозли построил график зависимости $1/\sqrt{\lambda}$ от порядкового номера элемента в периодической системе (рис. 9). Из графика следовало, что величина $1/\sqrt{\lambda}$ пропорциональна порядковому номеру элемента. Он пришел к выводу, что порядковый номер элемента в периодической системе, который он назвал *атомным номером* Z , однозначно характеризует данный элемент и равен заряду его ядра.

Таким образом, Мозли установил, что *порядковый номер элемента в таблице Д. И. Менделеева равен величине заряда ядра.*

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

К элементарным относятся частицы, которые на данном уровне развития науки считаются простейшими (т. е. не состоят из более мелких частиц). Для объяснения химических свойств веществ и их структуры важнейшее значение имеют электроны, протоны и нейтроны. В таблице 1 приведены основные свойства этих частиц.

Из таблицы 1 следует, что заряд протона по величине равен заряду электрона, но противоположен ему по знаку. Массы протона и нейтрона примерно одинаковы и в 1840 раз превышают массу покоя электрона.

Следует отметить, что в настоящее время известны несколько сотен элементарных частиц, их намного больше, чем элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. В основе классификации элементарных частиц лежит природа действующих между ними сил. Взаимодействия между элементарными частицами подразделяют на сильные, электромагнитные и слабые. К *сильным*

Т а б л и ц а 1

Свойства электронов, протонов и нейтронов

Название частиц	Обозначение	Масса покоя, кг	Заряд, Кл
Электрон	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0

относятся процессы, обуславливающие связь частиц в атомных ядрах. *Электромагнитные* процессы связывают электроны с ядрами. Благодаря им образуются молекулы и осуществляются межмолекулярные взаимодействия. К *слабым* относится взаимодействие нейтрино с веществом.

До недавнего времени элементарные частицы подразделяли на три следующие группы.

К *первой* группе относили единственную частицу фотон, или квант электромагнитного излучения.

Вторую группу составляли лептоны (электрон и электронное нейтрино, мюон и мюонное нейтрино, тяжелый β -лептон и соответствующее нейтрино). Эти частицы участвуют в электромагнитных и слабых взаимодействиях и ведут себя как точечные частицы, не имеющие геометрических размеров.

Третья, самая многочисленная, группа включала в себя андроны. Они участвуют во всех взаимодействиях. К андронам относятся частицы двух видов: мезоны и барионы. В настоящее время известно несколько сотен андронов и число их постоянно увеличивается. Кроме того, они имеют конечные размеры (10^{-15} м). Все это ставило под сомнение их элементарность.

В 1964 г. американские физики-теоретики М. Гелл-Манн и Ж. Цвейг предположили, что в природе есть частицы, отличающиеся от перечисленных выше и связанные друг с другом сильными взаимодействиями. Эти частицы получили название *кварков*. За время, разделяющее момент рождения гипотезы и наши дни, было найдено немало доказательств реальности существования кварков. Сейчас физика микромира интенсивно их изучает. Уже получены свидетельства существования шести различных кварков, из которых удастся построить все известные андроны. Отличаются кварки друг от друга тем же, чем и обычные частицы, — зарядом и массой. Кстати, заряды у кварков оказались дробными заряду протона.

Итак, в наши дни формируется фундамент современной физики микромира — система элементарных частиц, включающая в себя фотон, лептоны и кварки.

СОСТАВ АТОМНЫХ ЯДЕР

Как отмечалось выше, после открытия нейтрона была разработана нейтронно-протонная теория, позволяющая представить строение атомного ядра. Согласно этой теории число протонов в ядре равно заряду ядра, т. е. порядковому номеру элемента в периодической системе. Число нейтронов может быть найдено

как разность между массовым числом A (массой атома, выраженной в а.е.м.) и числом протонов. Например, уран в таблице Д. И. Менделеева имеет порядковый номер 92 и массовое число 238. Это записывается так: ${}^{238}_{92}\text{U}$. Следовательно, ядро урана содержит 92 протона и $238 - 92 = 146$ нейтронов. В результате появления кварковой гипотезы нейтронно-протонная модель несколько модифицировалась. Стали считать, что ядро состоит из протонов и нейтронов, а те, в свою очередь, из кварков.

Однако совсем недавно физиками установлено, что ядро представляет собой сложное образование из кварков, которые то «расползаются» за границы протонов и нейтронов, то опять в них «собираются». Отметим, что теория, которая позволила бы количественно объяснить все известные свойства атомного ядра, еще не создана. В данном курсе мы будем пользоваться нейтронно-протонной теорией, которая вполне удовлетворительно объясняет строение атома и его химические свойства.

ИЗОТОПЫ

Для характеристики свойств данного химического элемента решающим является число протонов в его ядре, так как оно определяет порядковый номер элемента в периодической системе: в ядре азота 7 протонов, кислорода — 8 протонов и т. д. В то же время в ядрах одного и того же элемента число нейтронов может быть различным. Ядра одного и того же элемента, различающиеся числом нейтронов, называются *изотопами*. Таким образом, ядра различных изотопов имеют одинаковые заряды, но различные массы. Большинство химических элементов в природе встречаются в виде смеси разных изотопов. Например, ${}^{35}\text{Cl}$ и ${}^{37}\text{Cl}$; ${}^{234}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{238}\text{U}$. Массовые числа элементов, указанные в периодической системе, представляют средние значения из масс отдельных изотопов, найденные с учетом массовой доли каждого изотопа в природе.

3.3.

РАДИОАКТИВНОСТЬ

ОТКРЫТИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ

Французский физик А. Беккерель в 1896 г. занимался исследованием свойств рентгеновских лучей. Он заметил, что рентгеновские лучи, так же как и солнечный свет, вызывают флуоресценцию некоторых минералов. Случайно он оставил в столе, где лежали минералы, содержащие уран, фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу. Проявив эту пластинку, он

обнаружил, что она засвечена. Отсюда Беккерель сделал вывод, что соединения урана испускают какие-то неизвестные в то время лучи. Так было открыто явление радиоактивности.

Французские ученые Мария и Пьер Кюри начали интенсивно исследовать радиоактивные вещества. В течение двух лет Марии Кюри удалось открыть два новых химических элемента, которые обладают значительно более сильной радиоактивностью, чем уран. Она назвала эти элементы *полонием* и *радием*. Позднее стало известно, что радиоактивность — это свойство ядра.

Радиоактивностью называется самопроизвольный распад ядер элементов с выделением частиц и лучей.

Свойство радиоактивности присуще ряду химических элементов, встречающихся в природе (естественная радиоактивность), а также многим изотопам, получаемым искусственно (искусственная радиоактивность).

ВИДЫ РАДИОАКТИВНОСТИ

Вскоре было установлено, что естественное радиоактивное излучение может быть трех типов, которые различаются по их поведению в электрическом поле (рис. 10.). α -, β - и γ -излучения от источника 1 проходит между пластинами конденсатора 2. На его пути установлены лист бумаги 3, задерживающий α -частицы, лист алюминия 4 и свинцовый блок 5. α -излучение — это поток положительно заряженных частиц, имеющих заряд $+2$ и массу, равную 4 а.е.м., т. е. представляющих собой ядра гелия. β -излучение — поток отрицательно заряженных частиц. Измерение отношения их заряда к массе e/m показало, что это электроны. Не отклоняющиеся в электрическом поле γ -лучи — это электромагнитное излучение, подобное рентгеновскому, но обладающее еще большей энергией и проникающей способностью.

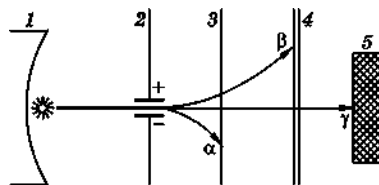


Рис. 10
Естественная радиоактивность
в электрическом поле

СКОРОСТЬ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

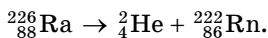
Каждый радиоактивный изотоп распадается с определенной скоростью, которую невозможно увеличить или уменьшить.

Скорость радиоактивного распада обычно характеризуют величиной, называемой периодом полураспада $T_{1/2}$. *Период полураспада $T_{1/2}$ — это время, в течение которого из имеющегося*

количества радиоактивных ядер распадается половина. Период полураспада для разных ядер изменяется в широких пределах. Так, для изотопа урана ^{238}U $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет, для радия ^{226}Ra $T_{1/2} = 1590$ лет, а для радона ^{222}Rn $T_{1/2} = 3,8$ суток. Таким образом, если имеется 1 г радия, то через 1590 лет останется 1/2 г, еще через 1590 лет — 1/4 г и т. д.

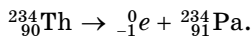
ЕСТЕСТВЕННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЯДЕР

Известно, что изотоп радия ^{226}Ra обладает α -радиоактивностью. Запишем схему распада:



В соответствии с законом сохранения зарядов сумма зарядов в левой части должна быть равна сумме зарядов в правой части. Точно так же и суммы атомных масс должны быть одинаковыми. В периодической системе порядковый номер 86 принадлежит радону. Следовательно, в результате α -распада радий превращается в радон.

Изотоп тория ^{234}Th обладает β -радиоактивностью. В этом случае в результате вылета электрона, заряд ядра должен увеличиться на единицу, а масса остаться неизменной.



В таблице Д. И. Менделеева указана атомная масса протактиния, равная 231 а.е.м., в результате рассматриваемого превращения образуется изотоп протактиния с массой 234 а.е.м.

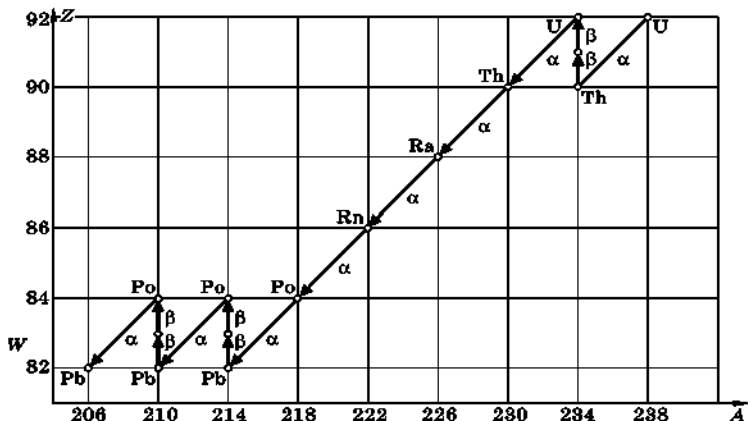


Рис. 11
Радиоактивное семейство урана

На основании приведенных примеров легко сформулировать закономерность, называемую *законом смещения*.

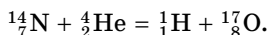
При α -распаде элемент смещается в периодической системе на 2 клетки влево, а при β -распаде — на одну клетку вправо.

Протекающие в природе процессы часто состоят из цепи α - и β -превращений. Ряд химических элементов, образующихся в результате последовательных превращений, образуют *радиоактивное семейство*. На рис. 11 изображено семейство урана. В урановой руде наряду с родоначальником семейства — ураном присутствуют все его члены, включая устойчивый изотоп свинца — ^{206}Pb .

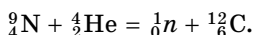
ИСКУССТВЕННЫЕ ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Наряду с ядерными превращениями, протекающими самопроизвольно, известно много процессов, происходящих при бомбардировке устойчивых ядер различными частицами.

Первое искусственное превращение было осуществлено Э. Резерфордом в 1919 г. Резерфорд бомбардировал атомы азота α -частицами. Он обнаружил, что результатом такого превращения является появление протонов и образование кислорода. Схематически этот процесс может быть записан так:

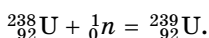


Описанное ядерное превращение относится к типу (α, p) — вначале указывается «бомбардирующая» частица, а затем — вылетающая. Приведем еще один пример ядерного превращения типа (α, n) :

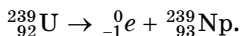


Именно в результате этого превращения были получены нейтроны. Искусственные ядерные превращения называют *ядерными реакциями*. Принципиальное отличие их от химических реакций состоит в том, что в результате первых реакций происходит превращение одних химических элементов в другие, а в результате вторых — лишь перераспределение атомов.

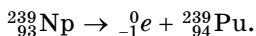
Благодаря ядерным реакциям удалось получить новые химические элементы, до 1940 г. отсутствовавшие в периодической системе. Эти элементы стоят в таблице Менделеева после урана и называются *трансурановыми*. При бомбардировке урана ^{238}U нейтронами происходит захват нейтрона ядром урана:



Образующийся изотоп ^{239}U неустойчив и обладает β -радиоактивностью:



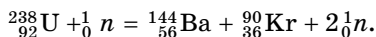
Так был получен новый химический элемент — *нептуний*. Нептуний, в свою очередь, проявляет β -радиоактивность и превращается в *плутоний*:



В результате ядерных реакций был получен ряд новых химических элементов — в современной периодической системе заполнены 117 клеток.

ДЕЛЕНИЕ ЯДЕР

В 1939 г. немецкие ученые О. Ган и Л. Мейтнер обнаружили новый вид ядерных превращений, получивший название *деления ядер*. Было установлено, что при бомбардировке урана нейтронами ядро урана распадается на два новых ядра, массы которых относятся примерно как 3:2, например:



Как видно из уравнения, наряду с новыми ядрами образуются два нейтрона, называемые *вторичными нейтронами*. Вторичные нейтроны, сталкиваясь с ядрами урана, вызывают их деле-

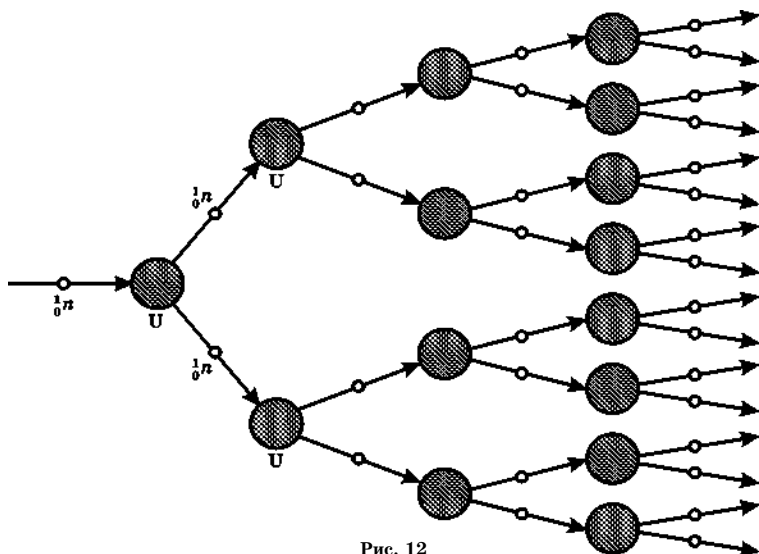


Рис. 12
Цепная реакция

ние. Появление вторичных нейтронов, число которых быстро возрастает, приводит к развитию *цепной реакции* (рис. 12.).

Энергия, выделяемая при делении урана, в миллионы раз больше энергии химических реакций. Так, если в результате химической реакции выделяется 500–1000 кДж/моль (или в расчете на один атом 5–10 электрон-вольт), то при делении одного ядра урана выделяется 200 миллионов электрон-вольт. На этом основано применение цепной реакции для получения внутриядерной энергии, которую применяют в военных и мирных целях.

ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ В ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Масса ядра меньше суммы масс протонов и нейтронов, из которых оно состоит. Эта разница называется *дефектом массы*, который в соответствии с уравнением Эйнштейна (см. 2.3.) преобразуется в энергию связи ядра.

Энергия связи — это энергия, которую необходимо затратить для разъединения ядра на протоны и нейтроны.

Так как значение c^2 очень велико, даже незначительное уменьшение массы ведет к выделению очень большого количества энергии. Рассмотрим в качестве примера ядро бериллия ${}^9\text{Be}$. Его относительная атомная масса $A_r({}^9\text{Be}) = 9,012200$ а.е.м. Ядро состоит из четырех протонов и пяти нейтронов.

$$A_r({}^1p) = 1,007825 \text{ а.е.м.}$$

$$A_r({}^1n) = 1,008665 \text{ а.е.м.}$$

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ мс}^{-1}$$

$$\text{Масса четырех протонов} = 4,031300 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{Масса пяти нейтронов} = 5,043325 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{Полная масса частиц} = 9,074625 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{Дефект массы: } 9,074625 - 9,012200 = 0,062425 \text{ а.е.м.}$$

$$E = 0,062425 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} \cdot (2,998 \cdot 10^8)^2 = 9,32 \cdot 10^{-12} \text{ Дж.}$$

$$\begin{aligned} \text{Энергия связи} &= 9,32 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/атом} = 9,32 \cdot 10^{-12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = \\ &= 5,61 \cdot 10^{12} \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Радиоактивное излучение обладает рядом свойств, позволяющих применять радиоактивные изотопы в научных исследованиях, в технике, в медицине. Рассмотрим эти свойства и примеры их использования.

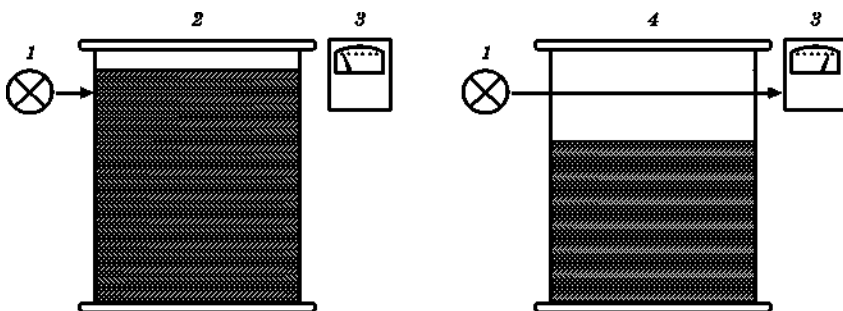


Рис. 13

Применение радиоактивности для контроля качества продукции

1. С помощью специальных приборов можно легко обнаружить излучение и измерить его интенсивность:

а) степень износа двигателя можно измерить, используя поршневые кольца из радиоактивного металла. По мере истирания колец смазочное масло становится радиоактивным;

б) место утечки нефти или воды из расположенного под землей трубопровода можно обнаружить, если добавить в жидкость радиоактивный изотоп. Резкое возрастание уровня излучения на поверхности Земли укажет место утечки;

в) на рис. 13 приведен пример использования радиоактивности для контроля полноты заполнения банок при консервировании.

Радиоактивное излучение от источника 1 попадает на консервные банки 2, 4, перемещающиеся по конвейеру, за которым находится прибор 3. Если банка 4 заполнена не полностью, излучение достигает прибора, банка сбрасывается с конвейера.

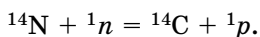
2. Радиоактивное излучение обладает значительной энергией и способно разрушать живые клетки:

а) радиоактивность оказывает более сильное разрушающее действие на клетки раковых опухолей, чем на клетки здоровой ткани. При лечении больных раком используют источник излучения, содержащий изотоп кобальта ^{60}Co ;

б) хирургические инструменты можно стерилизовать с помощью облучения более эффективно, чем путем кипячения.

3. Все изотопы одного элемента обладают практически одинаковыми химическими свойствами независимо от того, устойчивы их ядра или нет. Наблюдая с помощью прибора за радиоактивным изотопом, можно судить о поведении всех атомов данного элемента (этот метод исследования называется *методом меченых атомов*):

а) под воздействием космических лучей в атмосфере происходит образование радиоактивного изотопа углерода ^{14}C .



Животные и растения в процессе жизнедеятельности усваивают углекислый газ, содержащий изотоп ^{14}C , поэтому во всех живых организмах есть этот изотоп. Когда организм погибает, в нем уже не накапливается CO_2 из атмосферы и количество ^{14}C постепенно уменьшается. Период полураспада ^{14}C составляет 5570 лет. Если, например, интенсивность β -излучения в расчете на один грамм старого дерева вдвое меньше излучения 1 г углерода, извлеченного из нового дерева, то возраст старого дерева равен 5570 годам. Этот *радиоуглеродный метод* позволяет надежно устанавливать давность событий, имевших место 50 000 лет назад;

б) радиоактивные изотопы используют для того, чтобы проследить путь некоторого элемента в организме. Так пациент с болезнью поджелудочной железы принимает препарат радиоактивного иода ^{131}I , что позволяет врачу с помощью прибора наблюдать за прохождением иода по организму больного.

3.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ОРБИТАЛИ

Экспериментальные данные показывают, что каждый атом состоит из двух частей, несущих противоположные заряды. Одна часть, в которой сосредоточено около 99% массы атома, заряжена положительно и называется *ядром*. Состав и свойства атомных ядер нами рассмотрены выше.

На определенном расстоянии от ядра располагаются области, заряженные отрицательно, которые называются *электронными орбиталями*.

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Данные, полученные при изучении спектров химических элементов, послужили экспериментальным основанием теории строения атома.

Спектр — это совокупность электромагнитных излучений, испускаемых (спектр излучения) или поглощаемых (спектр поглощения) веществом. Атомные спектры получают, пропуская излучение возбужденных атомов (например, при нагревании до высокой температуры) через систему призм специального прибора — спектрометра. При этом излучение расщепляется на составляющие его монохроматические лучи с определенной длиной

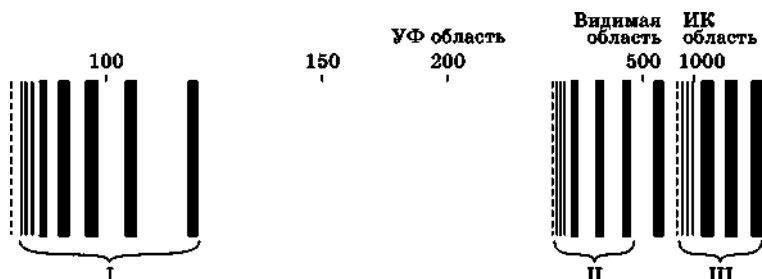


Рис. 14
Спектр атомарного водорода

волны. Каждый монохроматический луч регистрируется в определенном месте фотографической пластинки или специальной бумаги в зависимости от длины волны луча.

В настоящее время установлено, что *линейчатый спектр* (состоящий из отдельных линий) получается от излучения, испускаемого атомами, а *полосатый* — молекулами. Каждый вид атомов (молекул) характеризуется строго определенным расположением линий (полос) в любой области его спектра. Спектры большинства элементов очень сложны. Наиболее прост атомный спектр излучения водорода (рис. 14.).

При внимательном рассмотрении этого спектра можно заметить в нем три отдельные группы линий. Эти группы названы по имени открывших и исследовавших их ученых сериями Лаймана (I), Бальмера (II), Пашена (III). Кроме указанных на рис. 14 в спектре водорода имеются две группы линий, расположенные в ИК-спектре. Иоганнесом Ридбергом эмпирическим путем было найдено соотношение, которое позволяло определить длину волны, соответствующую любой линии спектра атомарного водорода. Это соотношение, получившее название *уравнения Ридберга*, имеет вид:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right), \quad (3.3)$$

где R_H — константа Ридберга; n_1 , n_2 — целые числа, причем $n_2 > n_1$.

В этом уравнении линейчатость атомных спектров (т. е. дискретность значений) обуславливалась тем, что величины n_1 и n_2 , входящие в него, могли принимать лишь определенные значения.

Таким образом, было обнаружено, что спектральные линии описываются сравнительно простой зависимостью, отличительной особенностью которой является наличие целочисленных параметров.

КВАНТОВЫЙ ХАРАКТЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ

В 1900 г. немецким физиком-теоретиком Максом Планком была разработана теория, объясняющая особенности спектров нагретых тел. В основе этой теории лежала предпосылка, суть которой сводилась к тому, что в системе микрообъектов энергия поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно, отдельными мельчайшими неделимыми порциями — квантами (фотонами). Как следует из формулы Планка (3.1.), энергия кванта зависит от частоты излучения.

Таким образом, энергия системы микрообъектов может принимать только определенные значения, кратные числу квантов, или, как говорят, *энергия квантуется*.

Состояние атома с наименьшей энергией называют *основным*, или *нормальным*. Состояние атома с большей энергией называют *возбужденным*.

Если учесть, что ядро атома значительно тяжелее электрона, то его можно считать неподвижным и рассматривать энергетические изменения в атоме как изменения энергии электронов.

Тогда из теории Планка и спектральных данных следует сделать вывод о том, что электроны в атомах способны обладать только строго определенными значениями энергии. Считается, что в атомах существуют *энергетические уровни* (рис. 15). Поглощение энергии электроном (например, при нагревании) заставляет его перейти на более высокий энергетический уровень (E_2). Затем возбужденный электрон может испустить энергию в виде кванта света ($E_2 - E_1 = h\nu$). Такое испускание энергии приводит к появлению указанных выше серий спектральных линий.

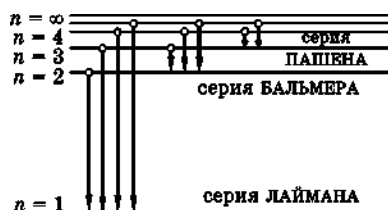


Рис. 15
Уровни энергии электрона
и электронные переходы
в атоме водорода

КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МИКРОЧАСТИЦ

Одним из общих свойств материи является ее двойственность. Материя (вещество и поле) обладает одновременно и корпускулярными (присущими частицам) и волновыми свойствами.

Вначале М. Планк и А. Эйнштейн показали, что свет обладает рядом свойств, которые одновременно присущи и волнам,

и частицам. Дифракция и интерференция света говорят о его волновом характере, а явление фотоэффекта указывает на корпускулярные свойства (присущие частицам). Затем в 1924 г. французский ученый Луи де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но также любым другим материальным частицам. Позднее экспериментальным путем были доказаны волновые свойства частиц (электронов, протонов, нейтронов и ионов), характеризующихся значениями массы и заряда.

Корпускулярно-волновая природа частиц описывается уравнением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m} \cdot v, \quad (3.4)$$

где m — масса частицы; v — скорость частицы.

Оно может быть легко получено путем совместного решения уравнений Планка (3.1.) и Эйнштейна ($E = mc^2$), с учетом того, что $c = v\lambda$ (3.2.), где c — скорость света в пустоте.

Анализ уравнения де Бройля показывает, что с уменьшением массы частицы ее волновые свойства усиливаются, а корпускулярные ослабевают, а у излучений с ростом энергии (увеличением частоты) происходит усиление корпускулярных свойств.

Длина волны у макрочастиц даже со сравнительно небольшой массой столь мала, что обнаружить ее наличие невозможно. Для описания поведения таких частиц неприемлема классическая механика, не учитывающая двойственной природы объектов.

ПОНЯТИЕ О КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Исследования де Бройля положили начало созданию в 1930-е гг. науки, справедливой для любых материальных объектов, в том числе и для микрообъектов. Эта наука получила название *квантовой механики*.

Квантовая механика не является искусственным соединением классических представлений с правилами квантования. Это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащих противоречий. Все результаты, полученные квантовой механикой, находятся в полном соответствии с экспериментом.

В основе квантовой механики лежат работы Эрвина Шредингера (Австрия) и Вернера Гейзенберга (Германия), в которых были предложены волновое уравнение и принцип неопределенности.

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Волновое уравнение, предложенное Шредингером в 1926 г., позволяет интерпретировать поведение микрочастиц, например таких, как электрон. Оно носит имя автора и для электрона в атоме водорода имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (3.5)$$

где E — полная энергия частицы; U — потенциальная энергия; m — масса частицы; x, y, z — пространственные координаты; ψ — волновая функция.

Это уравнение часто упрощают, вводя оператор Лапласа ∇^2 .

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (3.6)$$

где

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}.$$

Уравнение Шредингера не выводится из других законов природы. Оно основано на представлении о двойственной природе микрообъектов и выведено исходя из определенной аналогии между уравнениями механики и оптики.

Решение уравнения Шредингера связано с большими математическими трудностями. Оно точно решено для атома водорода и для одноэлектронных частиц. Для сложных атомов уравнение Шредингера может быть решено только приблизительно. Решая уравнение, находят энергию электрона, а также функцию координат электрона x, y, z и времени τ :

$$\psi = (x, y, z, \tau). \quad (3.7)$$

Эта *волновая функция* полностью описывает состояние электрона в атоме. Квадрат ее абсолютной величины $|\psi|^2$ имеет определенный физический смысл. Он характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке пространства атома. Вероятность пребывания электрона в элементарном объеме δV в атоме водорода равна $|\psi|^2 \delta V$.

ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Принцип неопределенности сформулирован в 1927 г. Гейзенбергом. Согласно этому принципу, невозможно одновременно точно определить место положения частицы и ее импульс ($P = mv$). На точность, с которой можно определить положение частицы, никаких ограничений не накладывается!

Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид:

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (3.8)$$

где Δx — неопределенность положения частицы по оси x ; ΔP_x — неопределенность в импульсе (составляющей импульса по оси x).

Из формулы видно, что чем меньше значение Δx , т. е. чем определеннее положение частицы, тем больше ΔP_x , т. е. тем неопределеннее ее импульс.

Принцип неопределенности применим ко всем без исключения объектам. Однако величина h , входящая в формулу, очень мала, и для окружающих нас макротел неопределенности положения и импульса настолько малы, что не могут быть обнаружены.

Неопределенность в свойствах микрообъектов проявляется тем в большей степени, чем больше выражена его волновая природа, т. е. чем меньше его масса. Поэтому неопределенность в положении электрона значительно больше, чем неопределенность в положении ядра. Положение ядра в пространстве можно определить с достаточной степенью точности.

Подчеркнем, что принцип неопределенности справедлив не для любых свойств материального объекта. Например, у электрона в данном состоянии являются определенными заряд, масса и энергия. Таким образом, микрообъект характеризуется единством определенных и неопределенных свойств.

Обратим внимание на то, что неопределенность некоторых свойств микрообъектов нельзя толковать как временную невозможность определения этих свойств из-за несовершенства измерительных приборов. Тем более нельзя трактовать принцип неопределенности с идеалистических позиций непознаваемости мира.

Из вышесказанного следует, что для электронов, исходя из начальных условий, нельзя точно предсказать размеры и формы их орбит, а также нельзя точно предсказать размер и форму атома. Можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в той или иной области пространства вблизи ядра.

ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ ОРБИТАЛИ

Вероятность местонахождения электрона зависит от его энергетического состояния. В принципе электрон может находиться в любом месте пространства атома. Однако в области, где значения $|\psi|^2$ выше, он бывает чаще, и эти области соответствуют минимальной энергии электрона. Совокупность мест пространства, где $|\psi|^2$ имеет максимальное значение, называется *элек-*

тронной орбиталью, или электронным облаком атома. Иными словами, орбиталью называется область в пространстве, в которой вероятность пребывания электрона максимальна.

Если различную электронную плотность в отдельных участках, например, невозбужденного атома водорода пере-

дать различной интенсивностью точечной штриховки, получится схема электронной орбитали (рис. 16а). Поверхность, охватывающая ядро атома, за пределами которой вероятность пребывания электрона исчезающе мала, называют граничной поверхностью орбитали (рис. 16б). Эта поверхность передает форму орбитали.

Таким образом, понятие об орбитали — понятие статистическое. Оно описывает усредненное состояние электрона и распределение электронного заряда.

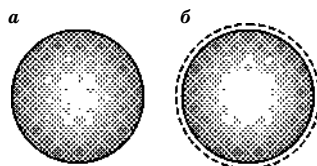


Рис. 16
Распределение электронной плотности в атоме водорода

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Решение уравнения Шредингера для атома водорода позволяет найти волновые функции (x, y, z) . При этом выяснено, что для полного определения каждого решения необходимы три целых числа. Эти числа называют *квантовыми* и обозначают латинскими буквами n, l, m .

Квантовое число n наиболее важно и поэтому называется *главным* квантовым числом. Оно может принимать значения любых целых чисел (1, 2, 3, 4...) и определяет энергию электрона, а также размеры орбитали. При $n = 1$ электрону соответствует самое низкое энергетическое состояние. Орбитали с одинаковым n составляют в атоме определенный *энергетический уровень*. Для обозначения уровней часто употребляют прописные буквы латинского алфавита K, L, M, N, O, P, Q . Первый уровень ($n = 1$) называют K -уровнем, второй ($n = 2$) — L -уровнем и т. д.

Второе квантовое число называется *побочным* (орбитальным) и обозначается буквой l . Оно определяет пространственную форму орбитали. Допустимые значения l ограничены значением главного квантового числа; l может принимать значения от нуля до $n - 1$; $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Различные значения числа l принято обозначать латинскими буквами: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$) и q ($l = 4$). Область данного энергетического уровня, в которой содержатся орбитали определенной формы (т. е. орбитали с данным l), называют *энергетическим подуровнем*. Подуровень, содержащий s -орбитали, называется s -подуровнем и т. д.

Исходя из возможных значений побочного квантового числа нетрудно определить, какие подуровни имеются на данном энергетическом уровне. При $n = 1$, $l = 0$. На первом уровне существуют только s -электроны. Соответствующую орбиталь обозначают $1s$. При $n = 2$, $l = 0$; 1. Значит, на втором уровне имеются орбитали $2s$ и $2p$. При $n = 3$, $l = 0$; 1; 2. Следовательно, третий энергетический уровень состоит из $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -подуровней. При $n = 4$, $l = 0$; 1; 2; 3. В состав четвертого уровня входят орбитали $4s$, $4p$, $4d$, $4f$.

Третье квантовое число, обозначаемое m_l , называется магнитным квантовым числом. Оно описывает ориентацию орбитали в пространстве и зависит от побочного квантового числа; m_l может принимать значения от $-l$, проходя через нуль, до $+l$:

$$m_l = -l, \dots 0, \dots +l.$$

Число орбиталей с данным значением l равно $(2l + 1)$.

При $l = 0$ (s -орбиталь) $m_l = 0$. Значит, существует только один вариант ориентации s -орбитали в пространстве. Поэтому на каждом энергетическом уровне может быть лишь одна s -орбиталь.

При $l = 1$ (p -орбиталь) $m_l = -1, 0, 1$ — три варианта ориентации. В пределах данного уровня существуют три p -орбитали.

Подобным образом можно убедиться в том, что d -орбиталей на одном уровне может быть пять, а f -орбиталей — семь.

Трех квантовых чисел, введенных при решении уравнения Шредингера, недостаточно для полного описания электрона в атоме. Это, в частности, следовало из спектральных данных. В 1925 г. голландские физики С. Гюудсмит и Дж. Уленбек для интерпретации атомных спектров приписали электрону наличие особого свойства, которое они назвали *спином* (*spin* (англ.) — вращение). Это свойство электрона не имеет аналогий в мире наблюдаемых макротел и не может быть описано наглядно и строго. Спин электрона проявляется в том, что он ведет себя так, будто обладает моментом импульса за счет веретенообразного вращения вокруг «собственной оси». Для характеристики этого свойства было введено *спиновое квантовое число* электрона m_s , принимающее значения $+1/2$ или $-1/2$ в зависимости от одной из двух возможных ориентаций спина электрона в магнитном поле.

Итак, мы выяснили, что квантовая механика с привлечением понятия о спине электрона позволяет точно описать все возможные состояния электрона в атоме водорода. Они описываются четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s . Три из них (n , l , m_l) определяют орбиталь, четвертое m_s — свойство электрона обладать спином.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ОРБИТАЛИ

Уже отмечалось, что форма орбитали определяется побочным квантовым числом. Наиболее распространенный способ изображения орбиталей заключается в графическом представлении граничной поверхности орбиталей. Граничные поверхности s -орбиталей, передающих их форму, приведены на рис. 17.

Из рисунка видно, что $1s$ - и $2s$ -орбитали имеют вид сфер, но отличаются размерами. Причем с ростом значений n растут размеры орбиталей при сохранении их формы. Этот вывод относится ко всем типам орбиталей.

На рис. 18. даны граничные поверхности p -(а) и d -(б) орбиталей. Форма граничной поверхности p -орбитали изображается обычно в виде объемной

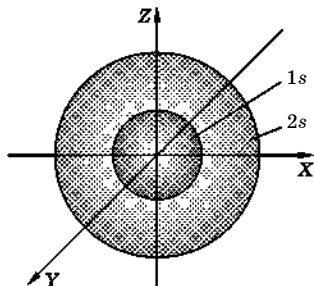


Рис. 17
Граничные поверхности s -орбиталей

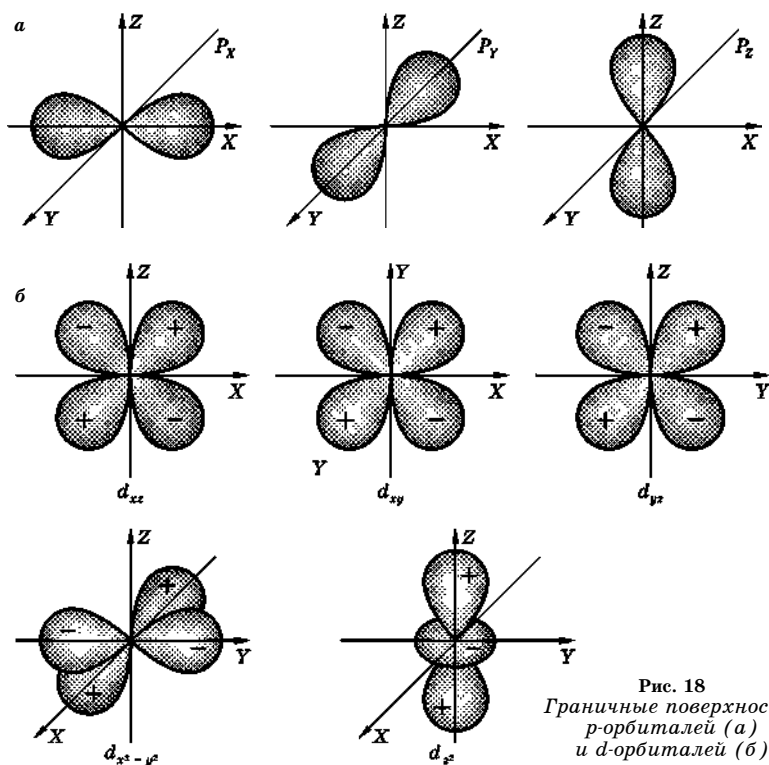


Рис. 18
Граничные поверхности p -орбиталей (а) и d -орбиталей (б)

восьмерки, хотя такая форма и не совсем точно описывает реальную p -орбиталь. В каждом электронном слое, начиная с $n = 2$, имеются три p -орбитали: p_x , p_y , p_z , p -орбитали, относящиеся к одному главному квантовому числу, имеют одинаковые размеры и форму, но отличаются друг от друга своей ориентацией в пространстве (разные значения m).

Электронные слои с главным квантовым числом $n = 3$ и больше трех имеют пять d -орбиталей. Четыре из них имеют одинаковую форму, но отличаются ориентацией. Одна d -орбиталь представляет собой объемную восьмерку с кольцом в средней части.

В электронных слоях с главным квантовым числом $n = 4$ и выше имеется по семь f -орбиталей ($l = 3$). Граничные поверхности этих орбиталей усложнены, и их довольно трудно графически представить.

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Теория многоэлектронных атомов значительно сложнее ранее рассмотренной теории атома водорода. Сложность объясняется тем, что электроны движутся уже не в центральном поле одного ядра, а в поле ядра и остальных электронов. Уравнение Шредингера для многоэлектронных атомов может быть решено только приближенно.

Для описания таких систем используют различные приближения, среди которых наиболее широко применяется *одноэлектронное приближение*. При рассмотрении электронного строения многоэлектронных атомов исходят из наличия в атоме ядра

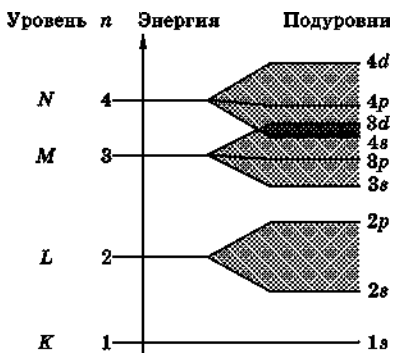


Рис. 19
Диаграмма
энергетических подуровней
в многоэлектронном атоме

и соответствующего числа электронов, предполагая при этом, что допустимые электронные орбитали подобны орбитали атома водорода.

Состояние электрона и в случае многоэлектронных атомов может быть охарактеризовано совокупностью четырех квантовых чисел. При этом энергия электрона определяется не только главным квантовым числом, как в атоме водорода, но и побочным квантовым числом. Электроны с одинаковыми n и l в многоэлек-

тронном атоме имеют одинаковую энергию и образуют определенные энергетические подуровни.

Можно нарисовать диаграмму энергетических уровней и подуровней атома, нанося в произвольном масштабе значения энергий, относящихся к ним, на вертикальную ось (рис. 19).

Расстояние между двумя энергетическими уровнями (слоями) уменьшается по мере удаления соответствующих уровней от ядра. Для одного и того же уровня соответствующие подуровням величины энергий возрастают в порядке s, p, d, f . Начиная с третьего уровня наблюдается перекрывание между первыми подуровнями, соответствующими данному главному квантовому числу, и последними подуровнями, соответствующими предыдущему главному квантовому числу. Так, энергия $4s$ -подуровня ниже энергии $3d$ -подуровня.

Заполнение электронных орбиталей многоэлектронных атомов определяется некоторыми закономерностями. К ним относятся принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда и правило Клечковского.

Принцип наименьшей энергии заключается в том, что последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом. В этом случае устойчивость электронной системы будет максимальной и связь электронов с ядром — наиболее прочной.

Принцип Паули сформулирован Вольфгангом Паули (Германия) в 1924 г. Принцип играет важную роль при описании поведения многоэлектронных систем. Согласно этому принципу, *в атоме не может быть двух электронов, для которых одинаковы значения всех четырех квантовых чисел. Следовательно, на одной атомной орбитали, описываемой квантовыми числами n, l, m_l , может находиться не более двух электронов, причем эти электроны должны отличаться ориентацией спина.*

Ранее мы рассчитали, что на данном уровне s -орбиталь одна, p -орбиталей три, d -орбиталей — пять, а f -орбиталей — семь. Поэтому максимальное число электронов на s -, p -, d -, f -подуровнях соответственно равно 2, 6, 10 и 14 независимо от значения n . Все, что мы знаем о распределении электронов в атоме, сведено в таблицу 2.

Принцип Паули относится к фундаментальным законам природы и выражает одно из важнейших свойств не только электронов, но и других микрочастиц, имеющих полуцелые значения спинового числа (протоны, некоторые ядра атомов). Этот принцип

Таблица 2

Распределение электронов по уровням, подуровням и орбиталям

n	l	Обозначение	m_l	Число орбиталей	m_s	Максимальное число электронов	
						на подуровне	на уровне
1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2	2
2	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2	8
	1	2p	-1, 0, 1	3	$\pm 1/2$	6	
3	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2	18
	1	3p	-1, 0, 1	3	$\pm 1/2$	6	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	$\pm 1/2$	10	
4	0	4s	0	1	$\pm 1/2$	2	32
	1	4p	-1, 0, 1	3	$\pm 1/2$	6	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	$\pm 1/2$	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	$\pm 1/2$	14	

не только ограничивает число электронов на атомной орбитали, но и определяет строение атома и важнейшие свойства всех химических систем.

Правило Хунда предложено в 1927 г. Фридрихом Хундом (Германия). В соответствии с этим правилом электроны при данных значениях главного и орбитального квантовых чисел стремятся расположиться в атоме так, чтобы суммарный спин был максимальным. Это означает, что в пределах данного подуровня атома электроны заполняют максимальное количество орбиталей.

Правило Клечковского сформулировано в 1951 г. советским ученым Всеволодом Клечковским. Оно детализирует принцип наименьшей энергии и, согласно этому принципу, заполнение подуровней происходит в последовательности увеличения суммы главного и побочного квантовых чисел ($n + l$), причем при одинаковом значении суммы ($n + l$) заполнение подуровней идет в направлении увеличения n или уменьшения l . Последовательность заполнения подуровней, найденная исходя из правила Клечковского, имеет вид $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$. Пользуясь этим правилом, можно предсказать электронные конфигурации для атомов еще не изученных элементов.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ

Рассмотренные выше закономерности позволяют выяснить электронную структуру большинства сложных атомов. Исключение составляют атомы палладия, меди, серебра, золота и некоторые другие. По-видимому, это связано с взаимодействием электронов между собой, не учтенном в принятом одноэлектронном приближении.

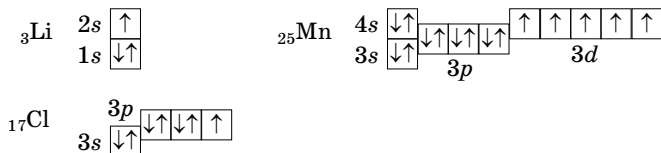
Для описания атомных электронных структур обычно используют так называемые *электронные формулы*. Этими формулами обозначают состояние электронов в атоме. Составить электронную формулу — это значит *распределить все имеющиеся в атоме электроны по уровням, подуровням и орбиталям*. Для этого необходимо знать: число электронов в атоме (оно равно порядковому номеру элемента в периодической таблице), какие в атоме есть орбитали, какова их емкость (табл. 2.) и порядок заполнения орбиталей (правило Клечковского). Напишем электронные формулы трех элементов: лития, хлора и марганца.

${}_3\text{Li}$. Число электронов в атоме — 3. Электронная формула — $1s^2 2s^1$ (цифра справа сверху указывает, сколько электронов находится на данных орбиталях).

${}_{17}\text{Cl}$. Число электронов — 17. Электронная формула — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

${}_{25}\text{Mn}$. Число электронов — 25. Располагая их в соответствии с правилом Клечковского, получим $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Электронная формула — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, т. е. указываются все электроны с $n = 3$, а затем электроны четвертого уровня.

Иногда оказывается удобным использование *электронно-графических* формул. При этом электроны с положительными ($+1/2$) или отрицательными ($-1/2$) спинами изображают стрелками, направленными соответственно вверх или вниз и помещенными в квадрат (ячейку), условно обозначающий орбиталь. Например, электронно-графические формулы атомов лития, хлора и марганца:



Особо подчеркнем, что распределение электронов на $3d$ -орбиталях атома марганца обусловлено правилом Хунда.

Для элементов, у которых заполняются s -, p -орбитали, при построении электронно-графических формул достаточно показать

только электроны внешнего уровня. В случае марганца, имеющего кроме s - и p -электронов, находящихся на последнем уровне, d -электроны на предпоследнем уровне, необходимо указать размещение s -, p - и d -электронов на последнем и предпоследнем энергетических уровнях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели сложный раздел курса, посвященный строению атома. Подведем основные итоги.

Исследования прохождения электрических зарядов через разреженные газы привели ученых к открытию двух видов элементарных частиц: электронов и протонов. Были измерены заряды и массы этих частиц.

Открытия в области физики, сделанные в конце прошлого века, свидетельствовали о том, что атом — частица сложная. Опыты Резерфорда по рассеянию α -частиц привели к выводу о существовании в атоме положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома. Позднее было установлено, что величина положительного заряда ядра и, следовательно, количество электронов равны порядковому номеру элемента в таблице Менделеева.

Согласно протонно-нейтронной теории ядро состоит из двух видов элементарных частиц: протонов и нейтронов. Количество протонов равно порядковому номеру элемента, а число нейтронов — разности между массовым числом и порядковым номером. В настоящее время известны сотни элементарных частиц и формируются новые модели ядра, однако протонно-нейтронная теория широко используется до сих пор, так как достаточно хорошо объясняет строение атома и химические свойства.

На определенном расстоянии от ядра располагаются отрицательно заряженные области, называемые электронными орбиталями. Орбитали различаются по энергии, геометрической форме и ориентации в пространстве. Из волнового уравнения Шредингера следует, что каждая орбиталь характеризуется определенным набором из трех квантовых чисел: главного n , орбитального l и магнитного m_l . Главное квантовое число определяет энергетический уровень электрона. Квантовое число l характеризует пространственную форму орбитали и энергетический подуровень. Возможные ориентации орбиталей в пространстве определяются значениями магнитного квантового числа.

На первом уровне существует только одна s -орбиталь, имеющая сферическую форму. На втором уровне помимо s -орбитали

находятся три p -орбитали в форме объемной восьмерки (гантели). В пространстве p -орбитали взаимно перпендикулярны. На третьем уровне кроме s - и p -орбиталей имеются пять d -орбиталей, а на четвертом уровне к названным орбиталям прибавляются еще семь f -орбиталей.

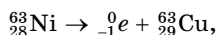
Для полной характеристики состояния электрона в атоме помимо рассмотренных выше квантовых чисел вводится четвертое квантовое число — спиновое m_s . В соответствии с принципом Паули на каждой орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Орбитали заполняются электронами в порядке увеличения энергии, в соответствии с принципом Паули, правилами Клечковского и Хунда.

Эти закономерности должны учитываться при составлении электронных и электронно-графических (структурных) формул.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Из каких элементарных частиц состоит атомное ядро?
2. Почему Чедвик начал поиски нейтрона?
3. Укажите состав следующих ядер: ^{32}S , ^{52}Cr , ^{103}Rh , ^{127}I , ^{181}Ta , ^{234}U .
4. Дальтон утверждал, что все атомы одного элемента одинаковы. В чем он был неправ?
5. Сколько электронов, протонов, нейтронов содержится в атоме ^{14}N ? Во что превратился бы атом азота ^{14}N , если бы в его составе появился еще один протон? Как это повлияло бы на число электронов в атоме?
6. Перечислите свойства электрона, которые наблюдаются при образовании катодных лучей в трубке Крукса.
7. Чем отличается порядковый номер элемента от его массового числа? Какая из этих величин является основой для химической характеристики элемента?
8. Чем отличаются рентгеновские лучи от радиоволн?
9. В чем состоит сущность α -, β -, γ -радиоактивности?
10. Если от 10 г радиоактивного изотопа через год останется 5 г, означает ли это, что от 6 г этого изотопа через год останется 1 г? Ответ обоснуйте.
11. Период полураспада изотопа ^{63}Ni , распадающегося по схеме



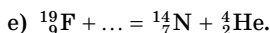
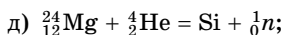
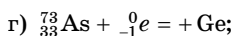
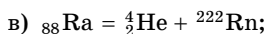
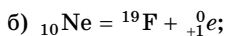
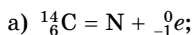
равен 120 годам. Сколько времени потребуется, чтобы 3/4 имеющегося количества никеля превратилось в медь?

12. Радиоактивный распад изотопа тория можно представить следующей схемой:



Определите массовое число и порядковый номер изотопа Z . Какой это элемент?

13. Впишите пропущенные порядковые номера и массовые числа:

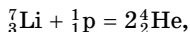


14. Чем отличается деление ядра от его радиоактивного распада?

15. Что называется дефектом массы? Как можно рассчитать энергию связи ядра?

16. При ядерном взрыве выделилась энергия в количестве $6 \cdot 10^{21}$ эрг. Чему равен дефект массы?

17. Определите энергию, выделяемую при образовании гелия из 1 г лития



зная, что относительная атомная масса изотопа лития равна 7,0159 а.е.м.

18. Какова частота электромагнитного излучения, отвечающего красной линии в спектре водорода, имеющего длину волны 656,2 нм?

19. Какова величина кванта энергии с длиной волны, равной 10 000 Å?

20. Значением какого квантового числа различаются s -, p -, d -, f -орбитали?

21. С помощью квантовых чисел рассчитайте:

а) сколько подуровней может находиться на четвертом энергетическом уровне;

б) сколько d -орбиталей может быть на втором уровне;

в) сколько f -орбиталей может быть на пятом уровне;

г) чему равно максимальное число электронов на четвертом энергетическом уровне?

22. Составьте электронные и электронно-графические формулы элементов со следующими порядковыми номерами: 7, 10, 28, 33, 42. Сколько неспаренных электронов содержится в каждом из указанных атомов?

23. Укажите значения квантовых чисел n , l , m_l для электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне в атомах следующих элементов: ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{14}\text{Si}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{25}\text{Mn}$, ${}_{82}\text{Pb}$.

24. Пользуясь уравнением де Бройля, определите длину волны (в нм) каждого из перечисленных ниже движущихся объектов:

а) электрон, движущийся со скоростью, равной 90% скорости света;

б) винтовая пуля массой 20 г, летящая со скоростью 1500 м/с;

в) космический корабль массой 3000 кг, обладающий скоростью 35 000 км/ч.

Сопоставьте полученные результаты.

Закончив изучение этой главы, вы должны**а) знать:**

- физическую сущность катодных и рентгеновских лучей, фотоэлектрического эффекта и радиоактивности;
- виды элементарных частиц и строение ядра;
- различные типы ядерных превращений;
- происхождение атомных спектров, формулу Планка;
- уравнения де Бройля, Шредингера, принцип неопределенности;
- квантовые числа, их физический смысл;
- виды орбиталей, их геометрическую форму и ориентацию в пространстве;
- принципы наименьшей энергии и Паули;
- правила Клечковского и Хунда.

б) уметь:

- определять состав ядра;
- составлять уравнения ядерных реакций;
- с помощью квантовых чисел рассчитывать количество подуровней, орбиталей и электронов на данном уровне;
- составлять электронные и электронно-графические формулы элементов, зная их порядковые номера в таблице Менделеева.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

История химии знает не одну сотню попыток систематизации химических элементов.

Десятилетия напряженной научной работы ученых разных стран (Иоганн Деберейнер, Джон Ньюлендс, Лотар Мейер и др.) были отданы поискам принципа естественной классификации элементов. Однако они не шли дальше установления групп элементов с похожими химическими элементами.

Завершить работу по систематизации элементов удалось лишь русскому ученому Дмитрию Ивановичу Менделееву. В основу систематизации элементов он положил их атомный вес. На заседании Русского химического общества 19 марта 1869 г. Николаем Меншуткиным было прочитано сообщение Менделеева об открытии периодического закона.

Сущность закона сам Менделеев выразил так.

Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

Менделеев предложил строгую, лаконичную и вместе с тем самую выразительную форму — *систему химических элементов*, графическим изображением которой является таблица.

Периодический закон явился не только плодом гениальной мысли, но и огромного, кропотливого и целеустремленного труда. Менделеев творчески и критически проанализировал и обобщил весь разрозненный фактический материал об известных в то время 63 химических элементах.

4.1. СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Существует несколько сотен вариантов изображения периодической системы. Наиболее широко используются длинный и короткий варианты. Каждый из них имеет свои недостатки и преимущества. Остановимся кратко на рассмотрении популярной в нашей стране короткой формы периодической системы.

Основным принципом построения периодической системы является разделение всех химических элементов на группы и периоды. Периодическая система элементов состоит из 8 групп и 7 периодов.

Периодом называют горизонтальный ряд элементов, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся благородным газом. Особый случай составляет первый период, в который входят лишь два элемента: водород и гелий. Первый, второй и третий периоды называют малыми, а остальные — большими. Большие периоды подразделяются на ряды. Каждый период содержит строго определенное число элементов. В первом периоде находятся 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, а в незавершенном пока седьмом периоде — 32 элемента.

Группой называют вертикальный ряд элементов, которые, находясь в высшей степени окисления, сходны по химическим свойствам.

Каждая группа подразделяется на две подгруппы — главную и побочную. Побочные подгруппы составляют элементы нечетных рядов больших периодов. Главные подгруппы обозначаются буквой А, побочные — буквой В. Римской цифрой впереди буквы обозначают, к какой группе относится данная подгруппа, например III А, V В и т. д.

4.2. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА ЭЛЕМЕНТОВ. СОВРЕМЕННАЯ ФОРМУЛИРОВКА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

После открытия периодического закона перед учеными вместо разрозненных, не связанных между собой веществ встала единая стройная система, объединившая в одно целое все химические элементы. Однако, расположив элементы в периодической системе в порядке возрастания атомных весов, Д. И. Менделеев

вынужден был сделать исключения для трех пар элементов: Ar–K, Co–Ni, Te–I. Атомный вес аргона, кобальта, теллура больше атомного веса соответственно калия, никеля, иода. Расположить их иначе не позволяла совокупность известных свойств этих элементов.

Правильность размещения Ar, Co и Te в периодической системе была подтверждена в 1913 г., уже после смерти Д. И. Менделеева в 1907 г., английским ученым Мозли. Как уже отмечалось выше (см. 3.2.), Мозли, исследуя рентгеновские спектры различных элементов, определил заряды их ядер и установил, что *порядковый номер элемента в таблице Д. И. Менделеева равен величине заряда его ядра*.

Таким образом, было доказано, что химическая природа элемента определяется не атомным весом, а величиной заряда ядра.

Вследствие этого формулировка периодического закона претерпела некоторое изменение. Теперь она следующая:

Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов.

Эта формулировка не противоречит данной Д. И. Менделеевым, а лишь отражает более поздние представления о строении атома. Она позволила не только подтвердить правильность расположения в таблице аргона, кобальта и теллура, но и установить, что в первом периоде находятся всего два элемента, а также определить заряды ядер лантаноидов и их число.

4.3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННЫМ СТРОЕНИЕМ АТОМОВ И ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим порядок заполнения электронных оболочек атомов различных элементов в связи с их положением в коротком варианте периодической системы. При этом будем иметь в виду, что у каждого последующего элемента на один электрон больше по сравнению с предыдущим, т. е. электронная формула данного атома полностью включает в себя электронную формулу предыдущего атома и содержит, кроме того, описание состояния еще одного электрона.

Первый период. Наиболее прост, состоит из двух элементов. У водорода один электрон заселяет $1s$ -орбиталь. У гелия на этой орбитали уже два электрона, отличающиеся спинами.

Второй период. Образован атомами от лития до неона. У первых двух атомов (Li, Be) после заполнения электронами K -слоя ($n = 1$) идет формирование s -оболочки L -слоя ($n = 2$). У следующих шести элементов заполняются электронами $2p$ -орбитали.

Третий период. В атомах элементов от натрия до аргона комплектуется третий слой ($n = 3$) подобно второму. В третьем слое остается незаполненной вся d -оболочка.

Четвертый период. У атомов калия и кальция сначала заполняется s -оболочка четвертого слоя ($n = 4$). В атомах следующих десяти элементов (от скандия до цинка) заполняются электронами пять d -орбиталей. Отметим, что последовательность заполнения d -орбиталей атомов хрома и меди несколько нарушается. У них один электрон с внешней $4s$ -орбитали как бы «проваливается» на $3d$ -орбиталь. Это явление объясняется особой устойчивостью атома с наполовину или полностью заполненной d -оболочкой. Выигрыш энергии в этом случае перекрывает энергетические затраты при переходе одного электрона с $4s$ -орбитали на $3d$ -орбиталь. В атоме галлия и атомах следующих за ним пяти элементов заполняется $4p$ -оболочка.

Пятый период. Порядок заполнения электронных оболочек элементов пятого ($n = 5$) и четвертого периодов аналогичен. У двух первых элементов (Rb, Sr) заполняются $5s$ -оболочки, в следующих десяти элементах этого периода комплектуются с несколькими «провалами» $4d$ -оболочка и у атомов последних шести элементов заполняются $5p$ -оболочки. При этом $4f$ -, $5d$ -, $5f$ -оболочки остаются вакантными.

Шестой и седьмой периоды. В шестом периоде содержатся 32 элемента. У атомов цезия и бария электронами насыщаются $6s$ -оболочки. У атомов лантана и следующих за ним тринадцати элементов (кроме гадолиния) электроны заполняют семь орбиталей $4f$ -оболочек, затем пять орбиталей $5d$ -оболочек и три орбитали $6p$ -оболочек. Похожая картина наблюдается у элементов седьмого периода, следующих за актинием.

Итак, каждый период начинается с двух элементов, у которых электронами заполняются s -орбитали внешнего уровня. Эти элементы находятся в главных подгруппах и I и II групп и называются *s -элементами*.

В главных подгруппах III–VIII групп стоят *p -элементы*, у которых происходит заполнение p -орбиталей внешнего уровня. Напомним, что у элементов 1–3 периодов p -орбитали заполняются непосредственно после s -орбиталей, в больших периодах между s - и p -элементами стоят 10 элементов, у которых электроны поступают на d -орбитали предыдущего уровня. Эти элементы

называются *d-элементами или переходными металлами*. Они находятся в побочных подгруппах всех восьми групп.

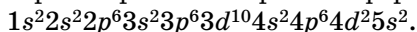
Ранее (см. 3.4.) мы рассмотрели примеры составления электронных формул элементов по их порядковому номеру в таблице Менделеева. Исходя из указанных закономерностей заполнения орбиталей электронами по электронной формуле можно легко определить, в каком периоде, группе и подгруппе находится элемент в периодической системе.

Пример 1. Электронная формула элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Этот элемент находится в третьем периоде, так как номер периода всегда отвечает числу энергетических уровней в атоме. Поскольку последний электрон поступил на *p*-орбиталь, элемент стоит в главной подгруппе. *Номер группы для элементов главных подгрупп всегда равен общему числу s- и p-электронов*. Таким образом, рассматриваемый элемент стоит в третьем периоде, главной подгруппе V группы (в подгруппе VA).

У элементов главных подгрупп все внешние электроны называются *валентными*, так как они могут участвовать в образовании химической связи. *Число валентных электронов* (максимальная валентность, максимальная степень окисления) *равно номеру группы*, т. е. пяти.

Пример 2. Электронная формула элемента



Элемент расположен в пятом периоде (число энергетических уровней), побочной подгруппе (заполняются *d*-орбитали предпоследнего уровня). Чтобы определить номер группы, в которой стоит *d*-элемент, необходимо вспомнить, что в каждом периоде в I и II группах стоят два *s*-элемента, следовательно, первый *d*-электрон появляется у элемента, расположенного в III группе. Рассматриваемый элемент находится в IV группе.

У элементов побочных подгрупп валентными являются *d*-электроны предпоследнего уровня и *s*-электроны внешнего уровня, т. е. максимальная степень окисления титана равна четырем.

4.4. ПЕРИОДИЧЕСКИ И НЕПЕРИОДИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Физической основой периодического изменения химических свойств элементов является периодическое повторение структуры валентных слоев и оболочек (энергетических уровней и подуровней).

Важнейшими периодически изменяющимися свойствами свободных атомов являются их радиусы, энергия ионизации и сродство к электрону.

Радиусы атомов. Изолированный атом не имеет строго определенного размера из-за волновых свойств электронов. Следовательно, понятие размера атома, его радиуса весьма условно. Тем не менее, часто необходимо знать хотя бы приближенные значения радиусов атомов. Для их оценки используют так называемые *эффективные радиусы*. Это радиусы, которые имеют атомы, входя в состав реальных простых веществ. Их обозначают $r_{\text{эф}}$.

Эффективные атомные радиусы элементов в периоде уменьшаются от щелочного металла к галогену. Объяснить это можно тем, что с увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов к ядру, которая преобладает над силами взаимного отталкивания электронов. Происходит сжатие электронной оболочки. Наиболее заметное уменьшение эффективного радиуса наблюдается для *s*- и *p*-элементов. В рядах *d*- и *f*-элементов радиусы изменяются более плавно вследствие заполнения электронами второй и третьей снаружи оболочки.

В главных подгруппах с увеличением главного квантового числа происходит заметное увеличение радиуса атома. Для элементов побочных подгрупп изменение радиусов незначительное, а при переходе от пятого к шестому периоду эффективные радиусы атомов практически не изменяются. Это является следствием сжатия электронной оболочки в семействе лантаноидов, которое и компенсирует увеличение объема атома.

При отрыве электрона с внешнего уровня атома происходит уменьшение эффективного радиуса, а в случае образования отрицательного иона — увеличение. Ионные радиусы, как и атомные, являются периодической функцией заряда ядра.

Энергия ионизации. Мы уже знаем, что отдельный атом в основном состоянии представляет собой наиболее устойчивую систему из данных частиц. Поэтому для любого изменения структуры этой системы требуется затрата энергии. Величина энергии, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома в основном состоянии, называется *энергией ионизации* данного атома (*I*), или *ионизационным потенциалом*. Эту энергию обычно относят к одному моллю атомов и выражают в килоджоулях на моль или электрон-вольтах (эВ).

Энергия ионизации — важная характеристика атома. Она позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме.

В группе при увеличении порядкового номера элемента наблюдается уменьшение энергии ионизации. Оно связано с увеличением радиуса атома. В периодах энергия ионизации атомов слева направо возрастает. Это вызвано сжатием электронной оболочки вследствие увеличения заряда ядра. Наименьшей является прочность связи ns -электрона с ядром ($n > 1$). Поэтому атомы щелочных металлов имеют самые низкие значения энергии ионизации. С увеличением n энергия ионизации понижается вследствие экранирующего действия внутренних электронов. Эта закономерность имеется и у p -элементов (за исключением In–Tl, Sn–Pb). Атомы благородных газов имеют максимальную энергию ионизации при данном n .

Отрыв второго, третьего и последующих электронов требует гораздо большей затраты энергии. Это связано с ростом заряда образующегося положительного иона. Энергия ионизации, например, для Na и Na^+ соответственно равна 5,14 эВ и 47,3 эВ.

Сравнение электронных структур атомов и значений энергии ионизации позволяет заключить, что ее максимальными значениями обладают атомы с завершенными внешними слоями $1s^2$ и ns^2np^6 , т. е. атомы благородных элементов.

Сродство к электрону. В ряде случаев важно оценить способность атома присоединять электроны. Эта способность характеризуется значением энергии, которая затрачивается или выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому в основном состоянии и называется *сродством к электрону* ($E_{\text{эс}}$). Способность атома присоединять электроны тем больше, чем больше величина его сродства к электрону. Эту величину определяют обычно расчетными методами. По сравнению с энергией ионизации значение сродства к электрону невелико, поскольку появление избыточного электрона приводит к усилению межэлектронного отталкивания и повышению энергии атомной орбитали.

Минимальное сродство к электрону наблюдается у атомов, имеющих завершенные ns^2 и ns^2np^6 , мало оно и у атомов с конфигурацией np^3 (азот, фосфор, мышьяк). Наибольшим сродством к электрону обладают атомы элементов подгруппы VII A, имеющие конфигурацию ns^2np^5 . Как правило, у элементов третьего периода сродство к электрону больше, чем у элементов второго периода.

В большинстве случаев сродство к электрону в ряду атомов изменяется в той же последовательности, что и их энергия ионизации: растет с ростом числа электронов на внешнем уровне

атомов данного периода и уменьшается с ростом радиусов атомов в пределах данной группы или подгруппы.

Практическое использование всех рассмотренных характеристик ограничено тем, что они относятся к изолированным атомам. В случае неизолированных атомов часто используют эмпирическую величину, называемую *электроотрицательностью* (ЭО). Это понятие ввел Л. Полинг как свойство связанного атома притягивать электроны, точнее — электронную плотность. Электронная плотность смещается к тому из атомов, который имеет большую электроотрицательность. Электроотрицательность измеряется в тех же единицах, что и энергия ионизации. Она зависит от многих факторов: электронной структуры, наличия вакантных орбиталей, числа и вида соседних атомов и т. д. Поэтому для данного атома электроотрицательность не может быть постоянной. На практике используют усредненную величину.

Р. Малликен предложил рассчитывать электроотрицательность по формуле

$$\text{ЭО} = \frac{I + E_{\text{эс}}}{2}. \quad (4.1)$$

Однако трудность применения такого способа расчета состоит в том, что сродство к электрону точно определено лишь для немногих атомов.

Л. Полинг предложил другой метод расчета. Он ввел относительную шкалу, в которой максимальное значение ЭО, равное 4,0, имеет фтор, а наименьшее значение (0,7) — цезий. Водород занимает промежуточное положение (ЭО = 2,1). Следовательно, при взаимодействии с фтором водород отдает электрон, а при взаимодействии с цезием — принимает.

В каждом периоде электроотрицательность растет по мере накопления электронов в атомах, т. е. слева направо. В каждой группе она убывает по мере возрастания радиусов атомов. Наибольшей электроотрицательностью обладают самые маленькие атомы с семью внешними электронами (атомы галогенов малых периодов). Наименьшая электроотрицательность у самых больших атомов с одним внешним электроном (атомы щелочных металлов больших периодов).

Однако в этих закономерностях много исключений. Следовательно, применяя эту величину, не следует ее переоценивать.

Непериодические свойства. Это свойства элементов, которые с порядковым номером изменяются монотонно. К их числу относятся, например, удельные теплоемкости простых веществ, частоты линий рентгеновского спектра и др.

В заключение подчеркнем, что в периодической зависимости от заряда ядра находятся не только свойства отдельных атомов. Периодически зависят от заряда ядра атома многие свойства аналогичных по составу и структуре веществ: температуры кипения и плавления, энергии диссоциации, магнитные свойства и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытый Менделеевым периодический закон и его графическое выражение — периодическая система позволили не только систематизировать известные химические элементы, но и предсказать существование еще не открытых элементов. В настоящее время, когда все пробелы в таблице Менделеева заполнены, они позволяют предвидеть свойства элементов, которые еще могут занять места в конце периодической таблицы.

Положение элементов в периодической системе закономерно связано с электронным строением их атомов. Поэтому, если известны период, группа и подгруппа, где находится элемент, можно безошибочно написать его электронную формулу.

Зная закономерности изменения физических и химических свойств в периодах и группах периодической системы, можно предсказывать различные свойства: способность атомов металлических элементов отдавать электроны, а неметаллических — их присоединять, высшую степень окисления, реакционную способность элементов, температуры плавления, плотность и т. д. Элементы, расположенные в I A группе, являются активными металлами, причем способность атомов отдавать электроны увеличивается с увеличением номера периода. В VII A группе расположены типичные неметаллы — галогены, активность которых увеличивается снизу вверх. Среднюю часть таблицы — III–V группы — занимают элементы, которые могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства. Значения электроотрицательности характеризуют свойства этих элементов: чем выше электроотрицательность, тем сильнее выражена склонность атома присоединять электроны.

В правой части таблицы — в VIII A группе находятся благородные газы, атомы которых имеют заполненные внешние электронные оболочки и поэтому не склонны вступать в химические реакции.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Чем отличается современная формулировка периодического закона от формулировки, данной Д. И. Менделеевым? В чем состоит значение открытия Мозли?

2. Что называется периодом? Что общего у элементов, находящихся в одном периоде?
3. Что называется группой периодической системы? Что говорят буквы А и В после номера группы?
4. Что общего у элементов, стоящих в одной подгруппе? В чем состоит сходство и различие у элементов, расположенных в разных подгруппах одной группы?
5. Почему стронций и кадмий, имеющие одинаковое строение внешней электронной оболочки, находятся в разных подгруппах?
6. Напишите электронные и электронно-графические формулы следующих элементов: С, Р, S. Определите число неспаренных электронов в основном состоянии каждого из атомов.
7. Напишите электронные формулы следующих ионов: Li^+ , N^{3-} , Be^{2+} , K^+ , S^{2-} . Укажите изоэлектронные им благородные газы.
8. Почему химические свойства переходных металлов в пределах периода изменяются в меньшей степени, чем у непроводящих элементов?
9. Основываясь на рассмотрении электронных формул, не заглядывая в периодическую таблицу, дайте ответы на следующие вопросы:
 - а) в каком периоде, группе и подгруппе находятся элементы: $\dots 4s^2 4p^3$; $\dots 4d^3 5s^2$; $\dots 6s^1$;
 - б) в какой группе находятся химические элементы, атомы которых имеют в основном состоянии три неспаренных p -электрона;
 - в) сколько валентных электронов имеют элементы, стоящие в IV А и IV В группах.
10. Какой из ионов имеет, по вашему мнению, больший размер:
 - а) Na^+ или Mg^{2+} ; б) Mg^{2+} или Ca^{2+} ; в) Cl^- или K^+ ?
11. Напишите электронные формулы частиц: F^- , Na^+ , Ne , O^{2-} , N^{3-} . Что вы можете сказать о размерах этих частиц?
12. Объясните причины различий величин энергии ионизации следующих пар частиц: а) He и Li; б) Li и Be; в) Be и B.
13. Азот и висмут находятся в периодической системе в одной подгруппе. Однако первый из этих элементов относится к неметаллам, а второй к металлам. Почему?
14. В какой части периодической системы, по вашему мнению, находятся элементы, для которых обнаруживается фотоэлектрический эффект?
15. Какой из следующих элементов имеет наибольшее сродство к электрону: Si, Mg, Cl или S?
16. Почему сродство к электрону увеличивается в ряду N, O, F и внезапно уменьшается у Ne?
17. Сравните сродство к электрону: а) S и Se; б) Se и Br; в) H и He.
18. В какой части периодической системы находятся элементы с наибольшей ЭО?
19. Какой из двух элементов является более активным металлом:
 - а) Mg или Al; б) Ga или In?
20. Какой из двух элементов является более активным неметаллом:
 - а) Se или Te; б) Te или I?

Завершив изучение периодической системы, вы должны**а) знать:**

- формулировки периодического закона;
- физический смысл порядкового номера;
- структуру периодической таблицы;
- связь между положением элемента в периодической таблице и электронным строением атома;
- периодически и непериодически изменяющиеся свойства, причины периодичности;
- закономерности изменения атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности в периодах и группах;

б) уметь:

- составлять электронные и электронно-графические формулы элементов, если указано их положение в таблице;
- определять положение элемента в периодической системе на основании его электронной формулы;
- сопоставлять различные свойства элементов, руководствуясь их положением в периодической системе.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Атомы большинства элементов могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя *молекулярные частицы*. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что при этом получается система частиц, состоящая из атомных ядер и окружающих их внутренних и валентных электронов. Строго говоря, простейшими структурными составляющими химических веществ являются не атомы, а ядра атомов и электроны.

В дальнейшем мы под *молекулярной частицей* будем понимать *наименьшую совокупность атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, способную к самостоятельному существованию и обладающую определенной структурой*.

5.1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Какова природа сил, связывающих атомы в молекуле? Ответ на этот вопрос искали с момента появления атомистической гипотезы строения вещества. Вначале считали, что атомы механически соединяются между собой с помощью крючков и петель. Затем возникла идея, что связь между атомами осуществляется силами всемирного тяготения. В начале XIX в. в трудах Г. Деви и Йенса Берцелиуса была разработана электрохимическая теория, суть которой сводилась к тому, что химически взаимодействующие частицы при контакте приобретают противоположные электрические заряды, которые обуславливают связь. Однако эта теория не смогла объяснить существование молекул, образованных одинаковыми атомами (H_2 , F_2 и т. д.).

Дальнейшее развитие теории химической связи стало возможным после открытия электрона. Первым высказал электронную концепцию связи Дж. Томсон в 1907 г. Он предположил наличие в атомах определенных устойчивых электронных конфигураций, которые могут реализовываться при потере или присоединении к ним электронов.

После разработки планетарной модели строения атома Эрнестом Резерфордом и Нильсом Бором была создана теория химической связи, осуществляемой путем перераспределения электронов между атомами. Основы этой теории были представлены в работах Вальтера Косселя, Джильберта Льюиса и Ирвинга Ленгмюра.

Коссель в 1915 г. предложил статическую электронную теорию строения атомов и молекул, суть которой в следующем.

1. Атомы благородных газов обладают особенно устойчивой двух- или восьмиэлектронной внешней оболочкой.

2. Атомы других элементов во внешней оболочке имеют число электронов меньше двух или восьми. Их электронные оболочки менее устойчивы.

3. Образование молекул происходит вследствие передачи определенного числа электронов от атома одного элемента (металла) к атому другого элемента (неметалла).

В результате такого перераспределения электронов каждый атом должен иметь внешнюю оболочку, аналогичную устойчивой электронной оболочке благородного газа. При этом атом металла приобретает положительный, а атом неметалла — отрицательный заряд. Соединение между ними обуславливается в соответствии с законом Кулона силами электростатического притяжения. Такая химическая связь называется *ионной*.

Эта теория не могла объяснить природу связи между одинаковыми атомами. Кроме того, последующие исследования показали, что практически никогда электроны не переходят полностью от одного атома к другому.

Примерно в то же время (1916 г.) Льюис предпринял попытку объяснить механизм образования химической связи между любыми (в том числе и одинаковыми) атомами. Затем теория Льюиса была развита Ленгмюром.

Теория Льюиса–Ленгмюра также исходит из особой стабильности двух- или восьмиэлектронных внешних оболочек атомов и стремления атомов, участвующих в образовании молекулы, иметь такие оболочки. Химическая связь в данном случае осуществляется посредством образования общей электронной пары, в кото-

рую каждый атом дает по одному электрону из своей внешней оболочки. Такую химическую связь Ленгмюр назвал *ковалентной*, т. е. совместно действующей. Молекула фтора, например, по этой теории образуется при обобществлении по одному электрону от каждого атома. В этом случае образуется одна общая электронная пара, связывающая атомы по схеме:



В схеме символ F условно обозначает ядро атома, окруженное электронами, кроме внешних; они на схеме показаны точками.

Теории Льюиса–Ленгмюра и Косселя были значительным вкладом в развитие электронных представлений о химической связи. Однако опыт показал, что устойчивой может быть не только двух- или восьмиэлектронная внешняя оболочка, но и оболочки, содержащие 6, 10, 12 и 16 электронов, как, например, в соединениях CO, AlCl_3 , PCl_5 , SF_6 , OsF_8 . Из сказанного видна искусственность представления об особой устойчивости только двух- или восьмиэлектронной конфигурации. Рассмотренные теории носили качественный характер и не устанавливали механизм образования химической связи, не позволяли рассчитывать ее количественные характеристики.

5.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Получить ответ, удовлетворительно объясняющий природу и механизм химической связи, оказалось возможным только после появления квантово-механической теории строения атома, так как при образовании связи проявляются специфические для микроробъектов свойства электронов.

С точки зрения квантовой механики при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах, которая как бы стягивает ядра в единую устойчивую систему (рис. 20а). В силу особенностей электронных состояний между ядрами может происходить не повышение электронной плотности, а, наоборот, уменьшение ее до нуля. В этом случае химическая связь не образуется (см. рис. 20б). Причины устойчивости многоатомной частицы заключаются в понижении энергии ее образования. Рассмотрим, например, изменение энергии при сближении двух атомов водорода,

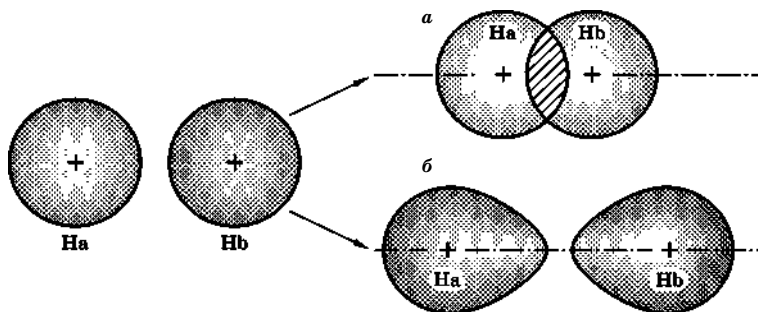


Рис. 20

Взаимодействие между атомами водорода, приводящее к образованию связи (а) и не приводящее к образованию связи (б)

находящихся на бесконечно большом расстоянии ($r = \infty$) друг от друга. Потенциальную энергию E при $r = \infty$ примем равной нулю.

Система состоит из двух протонов и двух электронов. Между частицами возникает два типа сил: силы отталкивания между электронами двух атомов и протонами атомов и силы притяжения между протонами и электронами.

Если спины электронов антипараллельны, то при сближении атомов происходит уменьшение потенциальной энергии системы и при $r = r_0$ силы притяжения становятся равными силам отталкивания, а энергия системы принимает свое минимальное значение. При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать. Графическая зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния, называемая *потенциальной кривой*, представлена на рис. 21.

Таким образом, при сближении двух атомов водорода с электронами, обладающими антипараллельными спинами, на расстояние r_0 система имеет минимальную энергию и, следовательно, в этом случае образуется устойчивая химическая связь (рис. 21а).

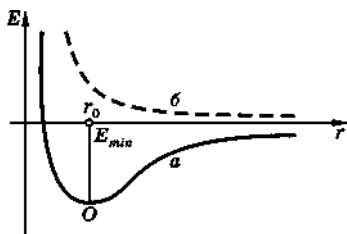


Рис. 21

Потенциальная кривая

В случае, когда спины параллельны, квантово-механические расчеты по уравнению Шредингера показывают, что потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов, и образование химической

связи невозможно. Потенциальная кривая в данном случае выглядит иначе (рис. 21б).

В заключение отметим, что в рамках этой модели ядро атома не закрепляется неподвижно в точке O , а постоянно колеблется. В реальной же двухядерной молекуле колеблются оба ядра, достигая определенных предельных состояний. Молекулы все время как бы растягиваются и сжимаются. При этом r_0 — среднее расстояние между ядрами, а $E_{\min}$ — минимальная энергия молекулы с учетом колебания ядер.

5.3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Химическая связь характеризуется рядом параметров. Чаще всего говорят о ее энергии и длине. Если молекула состоит из трех и более атомов, то к перечисленным параметрам добавляют еще один — валентные углы.

Энергией связи называют ту энергию, которую необходимо затратить для ее разрыва. При этом молекула должна находиться в основном (невозбужденном) состоянии и при 0 К. Эта величина определяет прочность связи. Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем прочнее связь. Единица измерения энергии связи — кДж/моль. Например, энергия связи Н–Н в молекуле водорода равна 436 кДж/моль. Если в молекуле несколько одинаковых связей, то, очевидно, для разрушения каждой следующей потребуется различная энергия и в таком случае говорят о средней энергии связи.

Величина энергии химических связей в большинстве соединений колеблется в пределах 100–1000 кДж/моль. Энергия связи в ряду однотипных молекул постепенно изменяется. Например, энергия связи Н–Г в ряду галогеноводородов HF, HCl, HBr, HI уменьшается с 565,7 кДж/моль у HF, до 294,7 кДж/моль у HI. Зная энергию связей в молекуле, можно судить также о ее реакционной способности и производить различные термохимические расчеты.

Длиной связи называют среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы. На рис. 21 длина связи между атомами водорода измеряется отрезком r_0 . Современными методами исследования структуры веществ можно определить длины связей с точностью, которую допускает принцип неопределенности.

В ряду аналогичных по составу молекул длины связей также изменяются закономерно. Например, в ряду HF , HCl , HBr , HI длина связи увеличивается с возрастанием размера атома и соответственно равна 0,091; 0,127; 0,141; 0,160 нм. В молекулах, близких по химической природе, одного гомологического ряда длины связей между ядрами элементов мало различаются и могут считаться практически постоянными (например, длины связей $\text{C}-\text{C}$ в предельных углеводородах и т. д.).

Кроме того, на длину связи влияет ее кратность, которая определяется числом электронных пар, связывающих два атома. С увеличением кратности связей происходит их упрочнение, межъядерные расстояния уменьшаются. Так, длина связи $\text{C}-\text{C}$ равна 0,154 нм, $\text{C}=\text{C}$ — 0,135 нм и $\text{C}\equiv\text{C}$ — 0,121 нм.

Валентные углы — это углы между связями в молекуле. Их схематически можно представить как углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле. Эти воображаемые прямые, проведенные через два ядра, называют *линиями связи*. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Простые двухатомные молекулы всегда имеют линейную структуру. Трехатомные и более сложные молекулы могут обладать различными конфигурациями. Например, в молекуле воды угол между линиями связи $\text{H}-\text{O}$ равен $104,5^\circ$, а в сходной молекуле сероводорода валентный угол между связями составляет 92° .

Все рассмотренные параметры химической связи можно определить экспериментально при исследовании молекулярных спектров веществ. Их также, в большинстве случаев, можно найти в справочнике.

5.4. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (МВС)

Для описания и расчета ковалентной связи широко используются два метода — метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Основные положения *метода валентных связей*, базирующиеся на квантово-механической теории строения атома, были разработаны Вальтером Гейтлером и Фритцем Лондоном в 1928 г. В последующем значительный вклад в развитие этого метода внесли Лаймус Полинг и Джон Слейтер. С точки зрения этого метода:

1) в образовании связи участвуют только электроны внешней электронной оболочки атома (валентные электроны);

2) химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами. При этом происходит перекрывание электронных орбиталей и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью, обуславливающая связь между ядрами атомов. *Таким образом, в основе МВС лежит образование двухэлектронной, двухцентровой связи;*

3) химическая связь осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание атомных орбиталей;

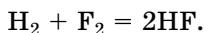
4) из нескольких связей данного атома наиболее прочной будет связь, которая получилась в результате наибольшего перекрывания атомных орбиталей;

5) при образовании молекул электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома в основном сохраняются.

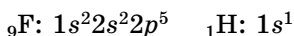
Известны два механизма образования общих электронных пар: обменный и донорно-акцепторный.

Обменный механизм объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома). Рассмотрим этот механизм на примере молекулы HF. Обычно это делают следующим образом.

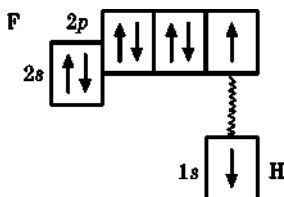
1. Приводят схему образования молекулы:



2. Записывают электронные формулы, представляющие электронную структуру атомов, участвующих в образовании молекулы:



3. Записывают электронно-графические формулы этих атомов и указывают на образование общих электронных пар волнистой чертой:



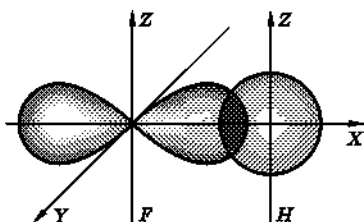


Рис. 22
Схема образования связей
в молекуле HF

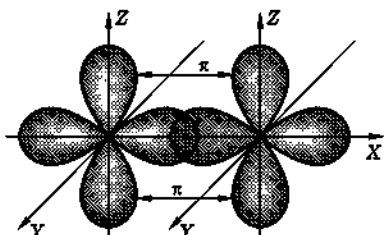
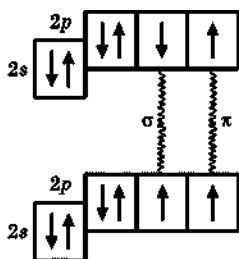


Рис. 23
Схема образования связей
в молекуле O₂

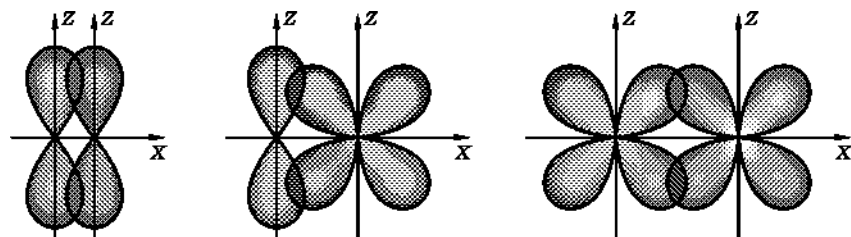


Рис. 24
Схема образования π -связей

4. Приводят пространственную схему образования связей в молекуле HF (рис. 22). Из рис. 22 видно, что электронные орбитали, участвующие в образовании связи, перекрываются по линии, связывающей центры атомов. Такую связь называют *сигма-связью* и обозначают буквой σ . Она образуется при перекрывании орбиталей $s-s$, $p-p$, $s-p$, $d-s$, $d_z^2 - p_z$, $d_z^2 - d_z^2$ и др.

В молекуле O₂ связь образуется также по обменному механизму за счет неспаренных p -электронов (рис. 23).

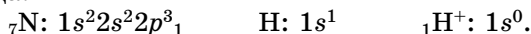
Орбитали p_x расположены вдоль линии связи и при перекрывании образуют σ -связь. Вторая связь образуется при перекрывании p_z -орбиталей. В результате появляются две области с повышенной электронной плотностью, лежащие выше и ниже линии, соединяющей центры атомов. Такая связь называется *пи-связью* и обозначается π . Так как область перекрывания лежит в стороне от линии, обозначающей кратчайшее расстояние между ядрами, прочность π -связи меньше прочности σ -связи. Эта связь осуще-

ствляется между атомами лишь в том случае, когда два атома связываются двумя или тремя общими электронными парами; π -связь могут образовывать орбитали: $p-p$, $p-d$, $d-d$ и т. д. (рис. 24).

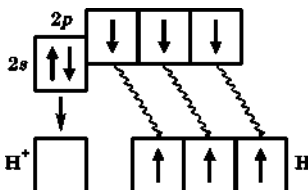
Донорно-акцепторный механизм предполагает образование ковалентной химической связи за счет неподеленной пары (не участвовавшей ранее в образовании связи) одного из связывающихся атомов и вакантной орбитали другого атома. В качестве примера рассмотрим ион NH_4^+ . Будем придерживаться в рассуждениях последовательности, принятой для первого механизма.

Схема образования иона: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$.

Электронные формулы атомов азота, водорода и иона водорода:



Молекула аммиака образуется по обменному механизму:



При сближении молекулы аммиака и иона водорода неподеленная пара электронов атома азота занимает вакантную орбиталь иона водорода. Это приводит к образованию общей электронной пары и, следовательно, к образованию химической связи между ними. Образование общей электронной пары на схеме условимся показывать стрелкой, направленной от атома, предоставляющего неподеленную пару, к атому, предоставляющему свободную орбиталь. Первый атом называют *донором*, второй — *акцептором*. Следует иметь в виду, что все связи атома азота в данном соединении равноценны независимо от механизма их образования. Вещества, в которых есть химические связи донорно-акцепторного происхождения, широко распространены среди неорганических соединений. Большая часть таких соединений относится к так называемым *комплексным соединениям*.

СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Ковалентная связь обладает рядом важных свойств. К их числу относятся насыщаемость и направленность.

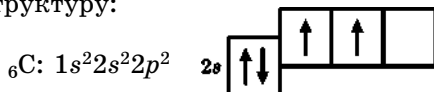
Насыщаемость — характерное свойство ковалентной связи. Она проявляется в способности атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Это обусловлено тем, что одна орбиталь

атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи. Данное свойство определяет состав молекулярных химических соединений. Так, при взаимодействии атомов водорода образуется молекула H_2 , а не H_3 . С точки зрения МВС, третий атом водорода не может присоединиться, так как спин его электрона окажется параллельным спину одного из спаренных электронов в молекуле. Способность к образованию того или иного числа ковалентных связей у атомов различных элементов ограничивается получением максимального числа неспаренных валентных электронов.

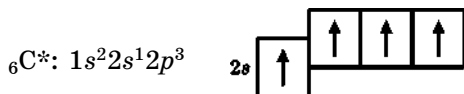
Направленность — свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы. Причина направленности связи заключается в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. В этом случае образуется наиболее прочная химическая связь. С направленностью связей тесно связан вопрос о гибридизации орбиталей.

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Рассмотренные ранее примеры образования связей относились к атомам, находящимся в основном состоянии, причем связи между ними осуществлялись за счет электронов только одного подуровня. Сложнее образование связей у атомов элементов подгрупп II А, II В, III А, IV А. Эти атомы могут в результате химического взаимодействия с другими атомами перейти в *возбужденное состояние*. При этом появляется дополнительное число неспаренных электронов и атом может образовывать больше связей. Например, атом углерода в нормальном состоянии имеет электронную структуру:



т. е. содержит два неспаренных электрона. При образовании CCl_4 , CO_2 и другой атом углерода переходит в возбужденное состояние:



В результате этого перехода у него на внешнем уровне находятся четыре неспаренных электрона, которые образуют четыре ковалентные связи.

Такой переход атома в возбужденное состояние требует затраты энергии и должен быть компенсирован при образовании связи. Это возможно только в том случае, если затраты энергии меньше энергии, выделяющейся при образовании дополнительных связей.

Однако объяснить свойства связей в таких молекулах, как BeCl_2 , BF_3 , CCl_4 , только возбуждением атомов и образованием дополнительного числа неспаренных электронов не удастся. Связи в этих молекулах образованы электронами различных подуровней (s и p). Следовательно, связи, образованные p -электронами, должны отличаться от связей, образованных s -электронами, энергией и ориентацией в пространстве. Это противоречит экспериментальным данным, свидетельствующим об эквивалентности связей в таких молекулах.

Для устранения этого противоречия в рамках МВС Л. Полинг и Д. Слейтер предложили идею о *гибридизации* атомных орбиталей центрального атома, изменении их формы и энергии.

Гибридные орбитали, возникающие в результате взаимодействия различных атомных орбиталей, имеют уже одинаковую форму. Они вытянуты в сторону соседних атомов и поэтому достигается более полное перекрывание с электронными орбиталями этих атомов.

Процесс гибридизации связан с затратой определенной энергии. Эту затрату компенсирует избыток энергии, который выделяется при образовании более прочной химической связи за счет перекрывания гибридных орбиталей. Таким образом, гибридизация приводит к уменьшению энергии образующейся молекулы, к ее большей устойчивости.

Основные принципы, определяющие процесс гибридизации, следующие.

1. Участвующие в гибридизации атомные орбитали должны иметь близкие значения энергии.
2. Число гибридных орбиталей должно быть равно числу исходных атомных орбиталей.
3. Гибридные орбитали располагаются в пространстве так, чтобы обеспечить между ними минимальное отталкивание, т. е. как можно дальше друг от друга.

В зависимости от вида и числа атомных орбиталей, вступающих в гибридизацию, различают несколько основных типов гибридизации. Каждому типу гибридизации соответствует определенная структура гибридных атомных орбиталей и молекул.

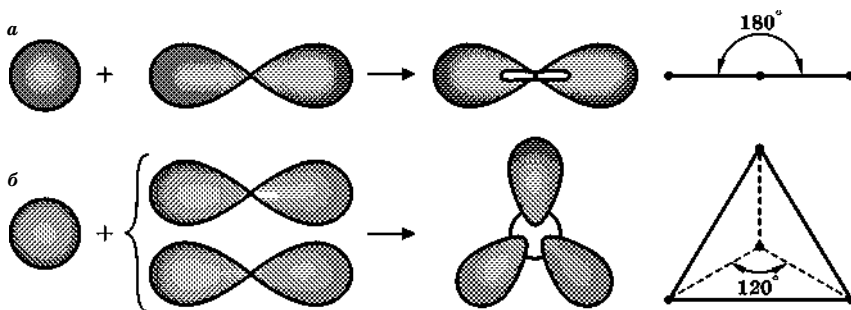


Рис. 25
sp- и sp^2 -гибридизация атомных орбиталей

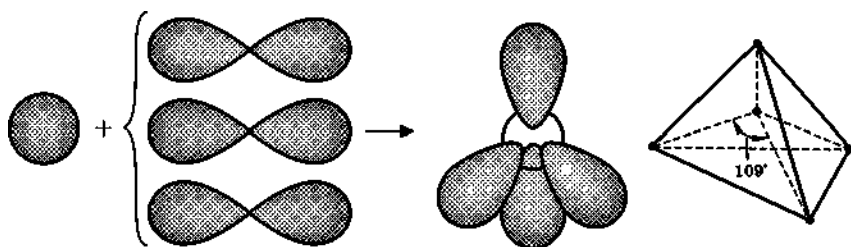


Рис. 26
 sp^3 -гибридизация

Если гибридные орбитали образуются в результате взаимодействия s - и одной p -электронной орбиталей, то говорят об sp -гибридизации. Две гибридные sp -орбитали располагаются в поле ядра атома так, чтобы взаимодействие между ними было минимальным, т. е. под углом 180° (рис. 25а). Молекулы, имеющие в своем составе атомы с sp -гибридными орбиталями, имеют *линейную структуру*.

При взаимодействии одной s - и двух p -орбиталей имеет место sp^2 -гибридизация. Образующиеся три гибридные sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости, угол между ними равен 120° (рис. 25б). Такой тип гибридизации имеет место в молекулах BF_3 , AlCl_3 .

При взаимодействии одной s - и трех p -орбиталей возникает sp^3 -гибридизация. Примером являются молекулы CH_4 , SiCl_4 , имеющие форму тетраэдра (рис. 26).

В гибридизации могут участвовать и d -орбитали. В этом случае наблюдаются более сложные виды гибридизации, связанные с взаимодействием s -, p - и d -орбиталей. Наиболее часто встреча-

ются $sp^3d^2(d^2sp^3)$ - и sp^3d -гибридизации. В первом случае пространственная конфигурация гибридных орбиталей и молекул октаэдрическая (SF_6), во втором — бипирамидальная (PCl_5).

Для установления геометрической структуры молекул по типу гибридизации орбиталей центрального атома действуют по следующей схеме.

1. Приводят схему образования молекулы.
2. Устанавливают электронную конфигурацию центрального атома и связанных с ним частиц в основном состоянии.
3. Определяют электронную конфигурацию валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии.
4. По числу частиц, с которыми связан центральный атом, устанавливают число σ -связей и число гибридных орбиталей (оно равно числу σ -связей).
5. Находят тип гибридизации и направление гибридных орбиталей в пространстве.
6. Определяют число π -связей как разность между числом валентных электронов и числом σ -связей.

Установим, используя приведенную схему, пространственную структуру молекул CCl_4 и CO_2 .

а. CCl_4

1. $C + 4Cl = CCl_4$;
2. ${}_6C: 1s^2 2s^2 2p^2$;
3. CCl_4 ${}_6C^*: 2s^1 2p^3$ ${}_{17}Cl: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
4. Углерод связан в молекуле CCl_4 с четырьмя атомами хлора. Значит число σ -связей и число гибридных орбиталей равно 4.
5. Число гибридных орбиталей 4, значит, тип гибридизации атома углерода sp^3 . Следовательно, гибридные орбитали имеют тетраэдрическое направление.

6. π -связей нет.

б. CO_2

1. $C + O_2 = CO_2$;
2. ${}_6C: 1s^2 2s^2 2p^2$ ${}_8O: 1s^2 2s^2 2p^4$
3. ${}_6C^*: 2s^1 2p^3$.
4. Углерод связан с двумя атомами кислорода. Число σ -связей равно двум. Две гибридные орбитали.
5. Тип гибридизации sp . Молекула CO_2 линейна, т. е. σ -связи расположены под углом 180° .

6. После образования σ -связей у атома углерода остались неиспользованными два электрона и у каждого атома кислорода тоже по одному. Следовательно, каждый атом кислорода связан с атомом углерода дополнительно π -связью.

Если атом образует σ - и π -связи, то, согласно методу валентных связей, в образовании π -связей участвуют негибридные орбитали этого атома. Это связано с тем, что при образовании π -связи область перекрывания в случае негибридных атомных орбиталей больше, чем в случае гибридных.

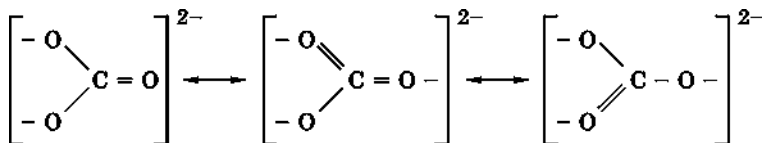
ЛОКАЛИЗОВАННАЯ И НЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ СВЯЗИ

До сих пор мы рассматривали молекулы, в которых атом связан с другими атомами одной или несколькими электронными парами (в последнем случае связь называют *кратной*). Иначе говоря, электронные пары, обеспечивающие связь, локализованы в пространстве между двумя ядрами атомов. Такую химическую связь считают *локализованной*.

Исследование свойств σ - и π -связей показало, что всегда локализованными являются только σ -связи. В π -связях может иметь место так называемая *делокализация*. Химическую связь, при которой связующая электронная пара одновременно принадлежит более чем двум атомным ядрам (делокализована), называют *нелокализованной*. Делокализация электронных пар наблюдается в молекулах многих органических и неорганических соединений (бензол, HNO_3 , ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.).

В качестве примера рассмотрим строение иона CO_3^{2-} . Центральный атом образует в данном случае три одинаковых σ -связи с тремя кислородными атомами за счет своих валентных неспаренных электронов на гибридных sp^2 -орбиталях. За счет четвертого неспаренного электрона на p -орбитали атом углерода образует с одним из атомов кислорода π -связь.

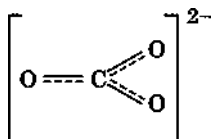
Такая структура CO_3^{2-} с локализованной π -связью противоречит экспериментальным данным, показывающим, что все связи С–О равноценны (характеризуются равной длиной и энергией). Для объяснения этого противоречия в методе валентных связей было введено представление о так называемых *резонансных структурах*. Строение CO_3^{2-} в данном случае должно описываться не одной, а набором трех равноценных структур.



Двусторонняя стрелка между изображениями предельных структур указывает на отсутствие перехода одной структуры в

другую. Реальная молекула соответствует суперпозиции (наложению друг на друга) этих трех структур. Говорят, что между структурами существует резонанс.

Делокализацию π -связи по всем трем направлениям изображают пунктирными линиями и для более краткой записи пользуются схемой:



С помощью теории резонанса метод валентных связей хорошо описывает структуру многих сложных молекул. Однако громоздкость математического аппарата не позволяет его широко использовать.

ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗЕЙ И МОЛЕКУЛ

В молекулах положительные заряды ядер скомпенсированы отрицательными зарядами электронов. Однако положительные и отрицательные заряды могут быть пространственно разделены. Предположим, что молекула состоит из атомов разных элементов (HCl, CO и т. д.). В этом случае электроны смещены к атому с большей электроотрицательностью и центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, образуется *электрический диполь* — система из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов q , находящихся на расстоянии l , называемом *длиной диполя*. Длина диполя — векторная величина. Ее направление условно принято от отрицательного заряда к положительному. Такие молекулы называют *полярными молекулами*, или *диполями*.

Полярность молекулы тем больше, чем больше абсолютная величина заряда и длина диполя. Мерой полярности служит произведение $q\vec{l}$, называемое *электрическим моментом диполя* $\vec{\mu}$: $\vec{\mu} = q\vec{l}$.

Единицей измерения $\vec{\mu}$ служит Дебай (Д). $1 \text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов, $\vec{\mu} = 0$. Их называют *неполярными*. Если такая частица попадает в электрическое поле, то в ней под действием поля произойдет *поляризация* — смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. В частице возникает электрический момент диполя, называемый *наведенным диполем*.

Дипольный момент двухатомной молекулы АВ можно отождествить с дипольным моментом связи А—В в ней. Если общая электронная пара смещена к одному из атомов, то электрический момент диполя связи не равен нулю. Связь в этом случае называется *полярной ковалентной связью*. Если электронная пара симметрично расположена относительно атомов, то связь называется *неполярной*.

В многоатомной молекуле определенный электрический момент диполя можно приписать каждой связи. Тогда электрический момент диполя молекулы может быть представлен как векторная сумма электрических моментов диполя отдельных связей. Существование или отсутствие момента диполя у молекулы связано с ее симметрией.

Молекулы, имеющие симметричное строение, неполярны ($\mu = 0$). К ним относятся двухатомные молекулы с одинаковыми атомами (H_2 , Cl_2 и др.), молекула бензола, молекулы с полярными связями BF_3 , AlF_3 , CO_2 , BeCl_2 и др.

Электрический момент диполя молекулы является важным молекулярным параметром. Знание величины μ может указать на геометрическую структуру молекулы. Так, например, полярность молекулы воды указывает на ее угловую структуру, а отсутствие момента диполя у CO_2 — на ее линейность.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Выше было показано, что в поле ядер двух различных химически связанных атомов электронная плотность распределена несимметрично. Количественной характеристикой этого наряду с μ являются *эффективные заряды* атомов. Их обычно выражают в единицах заряда электрона и обозначают δ .

Эффективный заряд атома определяется его электростатическим воздействием на пробный точечный заряд (например, на электрон), помещенный на любом расстоянии от ядра в пределах атома. Другими словами — это сумма зарядов ядра и электронов связанного атома. Заряд ядра такого атома достаточно определенный и является точечным, а заряд электронов, в соответствии с принципами квантовой механики, фактически распределен во всем объеме, занимаемом молекулой. Так как точно разделить электронную плотность между ядрами невозможно, величина δ относится к категории нестрогих химических понятий, таких как радиусы атомов и ионов, электроотрицательность.

Эффективные заряды атомов обычно рассчитывают, используя экспериментально найденные значения $\bar{\mu}$ двухатомных молекул по формуле:

$$\bar{\mu} = \delta e r_{\text{ср}},$$

где e — заряд электрона в кулонах; $r_{\text{ср}}$ — расстояние между ядрами.

Расчеты показывают, что эффективный заряд атомов невелик. В двухатомных молекулах с неполярными ковалентными связями $\delta = 0$. Если связи полярны, то эффективные заряды на атомах колеблются в пределах от 1 до 0. Чем значение $|\delta|$ ближе к единице, тем ближе данная полярная ковалентная связь к ионной.

Таким образом, эффективные заряды атомов являются критерием степени полярности химической связи.

5.5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

Метод валентных связей в большинстве случаев позволяет получать правдивую информацию о структуре и свойствах различных молекул и ионов. Однако имеется ряд экспериментальных фактов, которые не могут быть объяснены на основании этого метода. Так, не удается объяснить магнитные свойства ряда веществ (O_2 , B_2 и др.) и существование молекул с нечетным числом электронов (NO и др.).

Эти и другие факты способствовали созданию иного квантово-механического метода описания ковалентной химической связи — *метода молекулярных орбиталей* (ММО). Основы ММО разработаны Робертом Маллиkenом и Фридрихом Хундом (1928–1930).

В методе МО подход к рассмотрению структуры молекулы близок к тому, которым мы пользовались при рассмотрении строения атома. Метод основан на следующих положениях.

1. Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов, а не как совокупность атомов, сохраняющих некоторую индивидуальность. Она образуется, если энергия такой системы ниже, чем энергия исходных атомов.

2. Подобно тому как электроны в атомах располагаются на атомных орбиталях (АО), общие электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях (МО). Совокупность молекулярных орбиталей, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы.

3. Существует несколько приближенных методов расчета молекулярных орбиталей. Наиболее простой называется *методом*

линейной комбинации атомных орбиталей (МЛК АО). С точки зрения МЛК АО молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию соответствующих атомных орбиталей в изолированных атомах, ядра которых входят в состав молекулы.

4. В образовании молекулярной орбитали участвуют только те АО, которые имеют близкую по величине энергию и приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи.

5. При взаимодействии двух атомных орбиталей в результате их линейной комбинации образуются две молекулярных орбитали с большей и меньшей энергиями, чем энергия исходных АО. В результате сложения АО образуется МО с повышенной межъядерной электронной плотностью (меньшей энергией). Такую орбиталь называют *связывающей*. В случае вычитания АО образуется МО с пониженной межъядерной электронной плотностью (большей энергией), называемая *разрыхляющей*. Сумма энергии образовавшихся МО в первом приближении равна сумме энергий АО, из которых они образовались.

6. Число всех образовавшихся МО равно сумме АО исходных атомов.

При этом число связывающих и разрыхляющих МО одинаково у *гомоядерных молекул* (содержащих одинаковые ядра) или равно числу участвующих в образовании связи АО того атома, у которого их меньше.

7. Молекулярные орбитали по аналогии с атомными обозначаются латинскими буквами *s*, *p*, *d*. Каждая МО характеризуется набором трех квантовых чисел. В соответствии с принципом Паули на молекулярной орбитали, как и на атомной, не может быть больше двух электронов.

8. Все имеющиеся в молекуле электроны распределяются по МО с соблюдением тех же принципов и правил, что и при заполнении электронами орбиталей в отдельных атомах (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда). Электрон, находящийся на связывающей орбитали, увеличивает энергию связи, а электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, ее уменьшает.

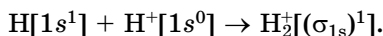
9. *Стабильность* молекулы определяется разностью числа связывающих и разрыхляющих электронов. Если эта разность равна нулю, частица не образуется. Для того чтобы можно было сопоставить число связей по МВС и ММО, используют понятие *порядок связи* (кратность). *Порядок связи (N) равен разности между числом электронов, находящихся на связывающих орбиталях, и числом электронов на разрыхляющих орбиталях, деленной на 2*. Он может принимать целые или дробные положительные значения.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Для описания строения молекул в ММО используют так называемые *энергетические диаграммы*, аналогичные диаграммам энергетических уровней в атомах (рис. 27).

Двухатомные молекулы элементов первого периода. У элементов этого периода имеются только $1s$ -орбитали. При их взаимодействии образуются две молекулярные орбитали σ_{1s} (связывающая) и σ_{1s}^* (разрыхляющая). Соотношение между энергиями рассмотренных атомных и молекулярных орбиталей отражено на энергетической диаграмме (рис. 27а), где каждая атомная или молекулярная орбиталь изображена горизонтальной чертой. Уровень расположения черты соответствует относительной энергии орбитали. Молекулярные орбитали расположены в средней части диаграммы, атомные орбитали — по краям. Электроны обозначают стрелками, направление которых соответствует спину электрона.

Рассмотрим сначала структуру молекулярного иона H_2^+ . Он образуется по схеме



Молекулярный ион H_2^+ имеет один электрон, находящийся на σ_{1s} -молекулярной орбитали (рис. 27б). Число электронов на молекулярной орбитали обозначают показателем степени за круглой скобкой. Порядок связи равен $1/2$.

Характер распределения электронов по МО позволяет также определить *магнитные свойства* молекулярных частиц. Частицы, имеющие неспаренные электроны, обладают *парамагнитными*

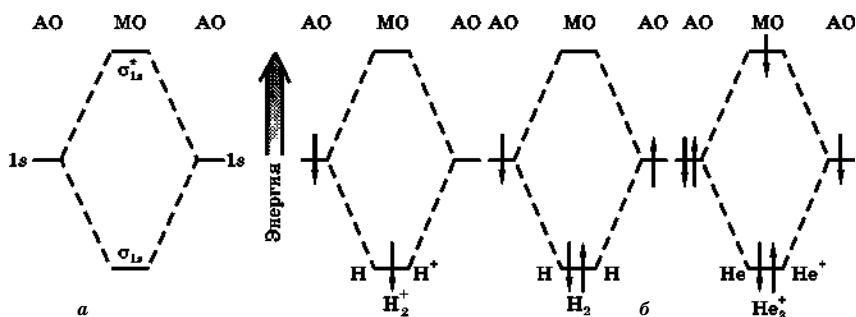
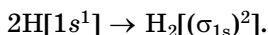


Рис. 27

Энергетические диаграммы двухатомных молекул,
образованных элементами первого периода

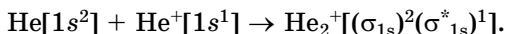
свойствами (втягиваются во внешнее магнитное поле). Молекулы, в которых все электроны парные, являются *диамагнитными* (выталкиваются из внешнего магнитного поля). Следовательно, ион H_2^+ имеет парамагнитные свойства.

Молекула H_2 содержит два электрона на σ_{1s} -орбитали (рис. 27б). Схема образования H_2 :



Энергия связи в молекуле водорода больше, чем в молекулярном ионе H_2^+ (больше избыток электронов на связывающих орбиталях). Порядок связи равен 1. Молекула диамагнитна.

Молекулярный ион He_2^+ образуется по схеме:



Из трех электронов два расположены на σ_{1s} и один на σ_{1s}^* . Порядок связи S. Молекулярный ион He_2^+ парамагнитен, так как имеет на МО один неспаренный электрон.

Молекула He_2 существовать не может, так как два электрона из четырех должны располагаться на связывающей σ_{1s} -орбитали, а два других — на разрыхляющей σ_{1s}^* -орбитали. Порядок связи у такой гипотетической молекулы был бы равен нулю.

Двухатомные молекулы элементов второго периода. Атомы элементов второго периода имеют заполненные электронами орбитали К-слоя и орбитали валентного слоя. Орбитали заполненного слоя, как правило, не принимают участия в образовании связи, так как число электронов на образующихся связывающих и разрыхляющих МО одинаково. Они составляют остов молекулы. Обозначим его буквами *KK*.

Молекулярные орбитали образуются при линейной комбинации атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей. На рис. 28а показана энергетическая диаграмма двухатомных молекул, образованных элементами второго периода. При взаимодействии атомных $2s$ -орбиталей образуется связывающая σ_{2s} - и разрыхляющая σ_{2s}^* -орбитали. Из двух $2p_x$ -орбиталей атомов образуются $\sigma_{2p_x}^*$ и σ_{2p_x} . В образовании этих молекулярных орбиталей принимают, как видно из рисунка, участие и $2s$ -атомные орбитали, имеющие энергию, близкую к энергии $2p_x$ -орбиталей. В этом случае энергия $2p_x$ -орбитали станет больше, чем энергия π_{2p_y} - и π_{2p_z} -орбиталей.

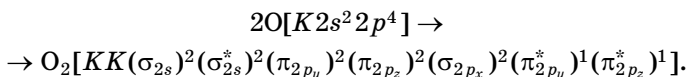
Две связывающие и две разрыхляющие π -молекулярные орбитали получаются при комбинации $2p_z$ - и $2p_y$ -орбиталей. Молекулярные π_{2p_y} - и π_{2p_z} -орбитали имеют одинаковую энергию, но различаются ориентацией в пространстве.

Таблица 3

 Электронное строение молекул, образованных элементами
второго периода

Молекула	Электронная конфигурация	Кратность	Число не- спаренных электро- нов e
Li ₂	Li ₂ [KK(σ _{2s}) ²]	1	0
Be ₂	Be ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ²]	0	0
B ₂	B ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _{2p_y}) ¹ (π _{2p_z}) ¹]	1	2
F ₂	F ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _{2p_y}) ² (π _{2p_z}) ² (σ _{2p_x}) ² (π _{2p_y} [*]) ² (π _{2p_z} [*]) ²]	1	0
Ne ₂	Ne ₂ [KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _{2p_y}) ² (π _{2p_z}) ² (σ _{2p_x}) ² (π _{2p_y} [*]) ² (π _{2p_z} [*]) ² (σ _{2p_x} [*]) ²]	0	0

Рассмотрим заполнение электронами МО у некоторых молекул. Молекула кислорода, например, образуется по схеме:



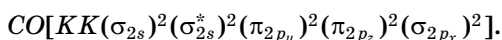
В ней порядок связи равен 2. На разрыхляющих орбиталях π_{2p_y}^{*} и π_{2p_z}^{*} - находятся два неспаренных электрона с одинаковыми спинами (рис. 28б). Их наличие объясняет парамагнетизм кислорода. Напомним, что с точки зрения МВС молекулы кислорода должны быть диамагнитными (см. рис. 23).

Аналогично рассматривается строение всех других молекул, образованных элементами второго периода. При этом различается лишь общее число электронов в молекуле и соответствующее ему заполнение МО. В таблице 3 приведены сведения об электронном строении некоторых молекул.

Если двухатомная молекула построена из разных атомов элементов второго периода (*гетероядерная молекула*), которые имеют одинаковую структуру и симметрию АО, то для их описания используют энергетическую диаграмму, изображенную на рис. 28а. Отличие лишь в том, что их эквивалентные атомные орбитали имеют различную энергию.

На рис. 29 приведены энергетические диаграммы молекул СО и NO.

Несмотря на различное исходное распределение электронов на АО, электронная структура молекулы СО аналогична структуре N₂:



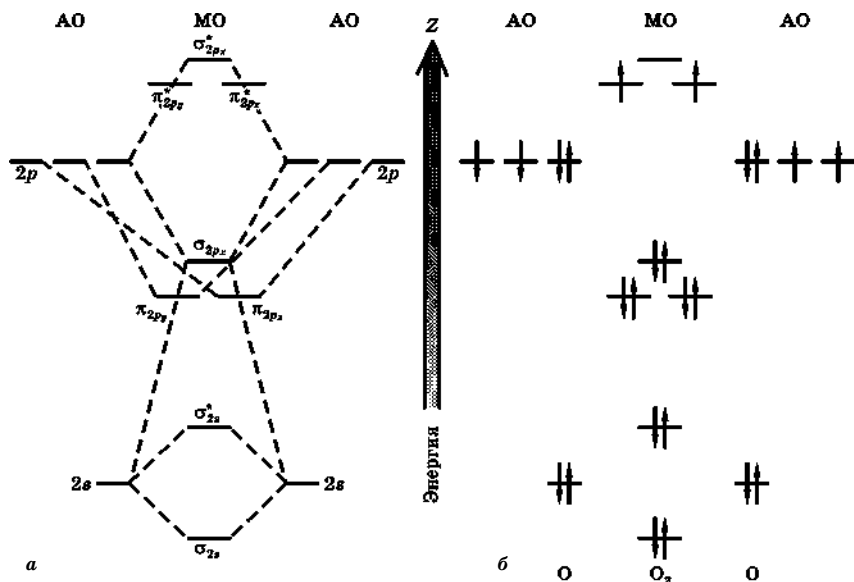


Рис. 28

Энергетические диаграммы двухатомных молекул, образованных элементами второго периода

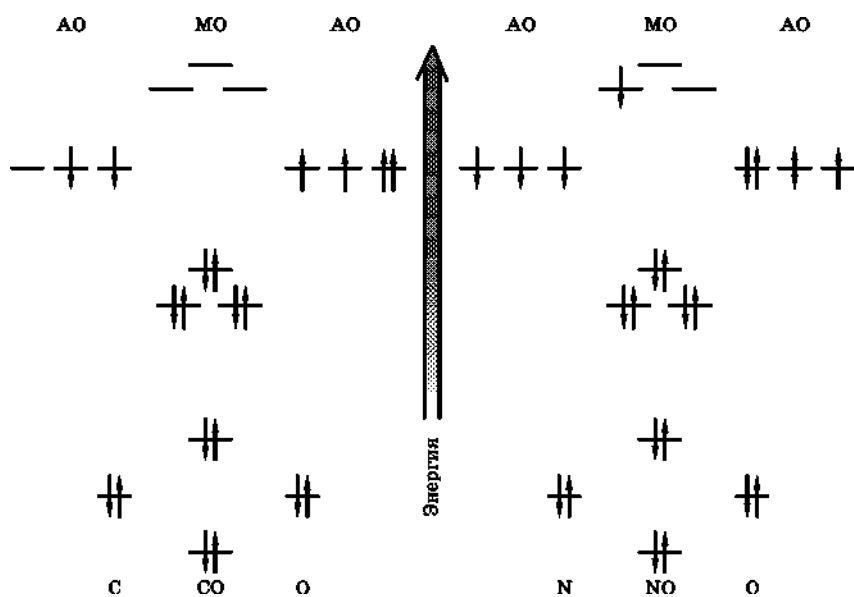


Рис. 29

Энергетические диаграммы молекул CO и NO

Порядок связи, как в молекуле N_2 , равен 3. Вещество диамагнитно. В молекуле NO на $\pi_{2p_y}^*$ имеется один неспаренный электрон. Это уменьшает порядок связи до 2,5. Вещество парамагнитно.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Вначале отметим, что методы валентных связей и молекулярных орбиталей являются приближенными. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки.

Метод МО позволяет описывать и прогнозировать свойства молекулы, зависящие от состояния в них отдельных электронов, такие как устойчивость и неустойчивость. Так, например, с точки зрения ММО, устойчив молекулярный ион H_2^+ и, наоборот, неустойчивы He_2 , Be_2 . С позиций метода ВС это необъяснимо.

В рамках метода МО хорошо объясняются и прогнозируются магнитные свойства молекул, также необъяснимые с позиций МВС. Однако в рассмотренном простейшем варианте ММО не способен передавать насыщенность ковалентной связи (т. е. состав молекулы). Для МВС этот недостаток менее характерен. Расчет геометрической структуры и определение важнейших параметров молекулы с помощью ММО является трудной математической задачей, для решения которой необходимы мощные ЭВМ.

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что наиболее общим и последовательным методом для описания строения молекул является метод молекулярных орбиталей. Тем не менее, метод валентных связей дает возможность, основываясь на небольшом числе предположений, связывать между собой в стройную систему важнейшие опытные данные, и применение этого метода во многих случаях более наглядно и вполне оправдано. Спор о том, какой из методов вернее, беспредметен. Правильнее считать, что они взаимно дополняют друг друга.

5.6. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Предельным случаем ковалентной полярной связи является *ионная связь*. Если электроотрицательности атомов различаются очень сильно (например, атомов щелочных металлов и галогенов), то при их сближении валентные электроны одного атома полностью переходят на второй атом. В результате этого перехода оба атома становятся ионами и принимают электронную структуру

ближайшего благородного газа. Например, при взаимодействии атомов натрия и хлора, они превращаются в ионы Na^+ и Cl^- , между которыми возникает электростатическое притяжение. Ионная связь может быть описана в рамках методов ВС и МО, однако обычно ее рассматривают с помощью классических законов электростатики.

Ионные кристаллы состоят из бесконечных рядов чередующихся положительных и отрицательных ионов, связанных электростатическими силами. При растворении ионных кристаллов или их плавлении в раствор или расплав переходят положительные и отрицательные ионы.

Следует отметить, что ионные связи обладают большой прочностью, поэтому для разрушения ионных кристаллов необходимо затратить большую энергию. Этим объясняется тот факт, что ионные соединения имеют высокие температуры плавления.

В отличие от ковалентной связи ионная не обладает свойствами насыщенности и направленности. Причина этого состоит в том, что электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и действует одинаково на все ионы. Поэтому количество ионов, окружающих данный ион, и их пространственное расположение определяются только величинами зарядов ионов и их размерами.

Рассматривая ионную связь, необходимо иметь в виду, что при электростатическом взаимодействии между ионами происходит их деформация, называемая *поляризацией*. На рис. 30а изображены два взаимодействующие электростатически иона и сохраняющие идеально сферическую форму. На рис. 30б показана поляризация ионов, которая приводит к уменьшению эффективного расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов. Чем больше поляризация ионов, тем меньше степень ионности связи,

т. е. тем больше ковалентный характер связи между ними. В кристаллах поляризация оказывается невысокой, так как ионы симметрично окружены ионами противоположного знака и ион подвергается одинаковому воздействию во всех направлениях.

В заключение необходимо отметить, что «чистой» ионной связи в молекулах и даже в большинстве ионных кристаллов не существует. Можно говорить лишь о степени ионности связи.

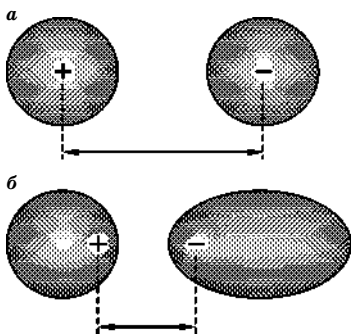


Рис. 30
Поляризация ионов

5.7. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Особенностью всех металлов является их высокая электропроводность и теплопроводность. Эти свойства свидетельствуют о том, что валентные электроны способны свободно перемещаться в пределах кристаллической решетки. Простейшая модель строения металла выглядит так: в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые прочно связаны электронным газом. Валентные электроны одновременно находятся на всех доступных орбиталях соседних атомов, осуществляя между ними связь. Такая нелокализованная связь называется *металлической*. Эта связь является достаточно прочной, так как большинство металлов имеет высокую температуру плавления. Указанная модель объясняет также свойственные металлам ковкость (способность расплющиваться в тонкие листы) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку). Эти свойства обусловлены тем, что подвижный электронный газ позволяет плоскостям, состоящим из положительных ионов, скользить одна по другой.

Более строгую интерпретацию металлической связи позволяет дать метод молекулярных орбиталей. Напомним, что при взаимодействии двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. Происходит расщепление энергетического уровня на два. Если взаимодействуют одновременно четыре атома металла, образуются четыре молекулярные орбитали. При одновременном взаимодействии N частиц, содержащихся в кристалле, образуется N молекулярных орбиталей, причем величина N может достигать огромных значений, сравнимых с числом Авогадро ($6 \cdot 10^{23}$). Молекулярные орбитали, образованные атомными орбиталями одного подуровня, находятся настолько близко, что практически сливаются, образуя определенную *энергетическую зону*.

Рассмотрим в качестве примера электронную структуру кристалла лития. Прежде всего, вспомним электронную конфигурацию молекулы Li_2 , образовавшуюся из двух изолированных атомов (см. табл. 3). При взаимодействии N $1s$ -орбиталей в кристалле лития образуется *внутренняя энергетическая зона*, полностью занятая электронами. Эти электроны не принимают участия в металлической связи. Атом лития имеет один валентный электрон на $2s$ -орбитали. При взаимодействии N атомов лития $2s$ -орбитали, на которых находятся валентные электроны, образуют *валентную зону*. Нижняя часть валентной зоны, образованная

связывающими $2s$ -орбиталями, заполнена электронами, которые перемещаются по кристаллу хаотически. Достаточно близко расположенная верхняя часть, образованная разрыхляющими $2s$ -орбиталями, электронами не занята. При наложении даже незначительной разности потенциалов электроны возбуждаются и переходят в верхнюю часть валентной зоны, где перемещаются в направлении поля, перенося электрические заряды через весь кристалл. Верхнюю часть валентной зоны называют *зоной проводимости*. Таким образом, у металлов *валентная зона сливается с зоной проводимости*. Это связано с тем, что число валентных электронов в атомах металлов относительно невелико и всегда недостаточно для заполнения всех валентных орбиталей.

В атомах неметаллов число валентных электронов велико и валентная зона кристалла практически заполнена электронами. Зона проводимости в кристаллах, содержащих атомы или ионы неметаллов, образуется за счет орбиталей, имеющих намного большую энергию по сравнению с валентными орбиталями, т. е. принадлежащих к следующему электронному уровню. В таких кристаллах между валентной зоной и зоной проводимости находится *запрещенная зона*. Электроны не могут перемещаться вдоль кристалла, даже если к нему приложить высокое напряжение — такие вещества называются *изоляторами* или *диэлектриками*.

Промежуточное положение между проводниками электрического тока и диэлектриками занимают *полупроводники* (кремний, германий, многие сложные вещества). Особенность полупроводников состоит в том, что у них сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны. Поэтому даже при незначительном нагревании электроны переходят в зону проводимости и вещество проводит

электрический ток. В некоторых случаях переход электронов в зону проводимости происходит при освещении — возникает *фотопроводимость*.

В диэлектриках ширина запрещенной зоны более 3 эВ, а в полупроводниках она составляет 0,1–3 эВ.

Различия в зонной структуре металлов, диэлектриков и полупроводников показаны на рис. 31.

Под действием внешнего электрического поля на диэлек-

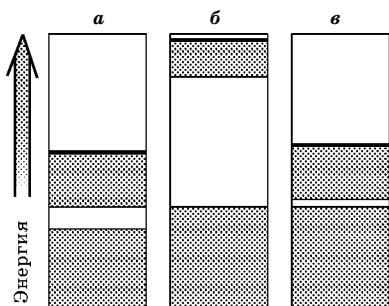


Рис. 31
Зонная структура металлов (а),
диэлектриков (б)
и полупроводников (в)

трик часть его электронов, получив достаточное количество энергии, может переброситься из полностью заполненной валентной зоны в зону проводимости и участвовать в переносе электричества. При этом в валентной зоне появится эквивалентное число так называемых *дырок* (вакантных мест), имеющих положительный заряд. Они также могут участвовать в переносе тока. Такая проводимость называется *электронно-дырочной*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая связь — это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов. Характер химической связи зависит от электронной структуры взаимодействующих частиц.

Когда сближаются два атома, неспаренные электроны которых имеют антипараллельные спины, они притягиваются друг к другу. Однако при значительном сближении между ними возникают силы отталкивания. Оптимальным является такое расстояние, при котором силы притяжения и отталкивания уравновешиваются. При таком расстоянии, называемом *длиной связи*, потенциальная энергия системы минимальна и молекула обладает максимальной устойчивостью.

Энергия, необходимая для того, чтобы разрушить связь между атомами, называется *энергией связи*.

Если взаимодействующие атомы одинаковы, область перекрывания электронных облаков (или общая электронная пара) находится на одинаковом расстоянии от ядер атомов. Такая связь называется *ковалентной неполярной*. Электрический момент диполя в этом случае равен нулю.

При взаимодействии атомов разных элементов область перекрывания электронных облаков смещена по направлению к атому, электроотрицательность которого выше. В этом случае связь называется *ковалентной полярной*. Чем сильнее различаются электроотрицательности атомов, тем больше полярность связи, тем больше электрический момент диполя.

В предельном случае, когда разность ЭО очень высока, например при взаимодействии атомов щелочного металла и галогена, валентный электрон переходит полностью от первого атома ко второму. При этом оба атома превращаются в ионы, имеющие электронную структуру ближайшего благородного газа и взаимодействуют электростатически. Такая связь называется *ионной*.

Для описания химической связи используются два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей объясняет насыщенность и направленность ковалентной связи, обменный и донорно-акцепторный механизмы образования связи, σ - и π -связи.

Метод молекулярных орбиталей позволяет оценить различную прочность молекул и объясняет возможность существования некоторых частиц, образование которых невозможно объяснить с позиций метода ВС. Метод МО дает возможность безошибочно предсказать магнитные свойства веществ. Этот метод применим также для описания металлической и ионной связей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие типы химической связи вы знаете? Охарактеризуйте кратко каждый из них.
2. Какая химическая связь называется ковалентной?
3. В чем состояла теория Льюиса–Ленгмюра? Как эта теория объясняла строение молекул фтора, фтороводорода, аммиака, кислорода, азота?
4. В чем сущность квантово-механического объяснения природы химической связи?
5. Какие вы знаете свойства ковалентной связи?
6. В чем состоит смысл свойства насыщенности ковалентной связи?
7. Сколько ковалентных связей могут образовывать атомы фтора, кислорода, азота? Ответ поясните.
8. Каковы валентные возможности атома хлора в основном и возбужденном состояниях?
9. Почему фтор во всех состояниях одновалентен, а другие галогены могут проявлять различную валентность?
10. Какие химические связи имеются в молекулах аммиака, фтора, кислорода, азота, этилена, ацетилена?
11. Какие вы знаете механизмы образования ковалентной связи? Рассмотрите механизм образования связей в ионах NH_4^+ и H_3O^+ .
12. В чем состоит свойство направленности ковалентной связи?
13. Что называется валентным углом?
14. Какую геометрическую конфигурацию имеют молекулы хлороводорода, воды, аммиака?
15. Какие виды гибридизации атомных орбиталей вы знаете?
16. Какова геометрическая конфигурация молекул трифторида бора, гидрида бериллия, тетрафторида кремния?
17. Что называется энергией связи? Как изменяется энергия связей при переходе от H_2O к H_2S , H_2Se , H_2Te ?
18. Что называется длиной связи? Как изменяется длина связи в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$?
19. Перечислите основные положения метода валентных связей.

20. Что называется полярностью ковалентной связи? От чего зависит полярность связи?
21. Какая величина является мерой полярности связи? Какова размерность этой величины?
22. Какая связь более полярна: а) Н–О или Н–S; б) В–F или Al–F; в) Р–Br или Р–Se?
23. Рассмотрите характер химических связей в ионах SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .
24. Перечислите основные положения метода молекулярных орбиталей. В чем преимущества этого метода перед МВС?
25. Постройте энергетические диаграммы молекулярного иона гелия и молекулы He_2 . Почему эта молекула не существует?
26. Постройте энергетические диаграммы молекул B_2 , F_2 , O_2 , N_2 . Чему равна кратность связей в каждом случае? Какие из приведенных веществ парамагнитны?
27. Постройте энергетические диаграммы молекул CO и NO. Почему атомные орбитали кислорода расположены ниже атомных орбиталей углерода и азота?
28. Объясните с позиций метода МО различия между металлами, диэлектриками и полупроводниками.

Завершив изучение главы 5, вы должны

а) знать

- основные особенности ковалентной, ионной и металлической связей;
- квантово-механическое объяснение возникновения ковалентной связи;
- понятия: длина и энергия связи, валентный угол;
- основные положения метода валентных связей;
- два механизма образования ковалентной связи;
- типы гибридизации атомных орбиталей и геометрическую форму молекул;
- сущность полярности связи;
- основные положения метода молекулярных орбиталей;
- металлы, диэлектрики и полупроводники с позиций метода МО.

б) уметь

- строить схемы образования различных молекул с позиций метода ВС;
- определять валентные возможности атомов в основном и возбужденном состояниях;
- предсказывать геометрическую конфигурацию молекул;
- сопоставлять полярность различных связей;
- строить энергетические диаграммы двухатомных молекул, оценивать их прочность и магнитные свойства.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Межмолекулярным взаимодействием называется взаимодействие между молекулами, не сопровождающееся дополнительным обобществлением электронной плотности, т. е. образованием новых связей. Молекулярное взаимодействие определяет отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. Понятие о межмолекулярном взаимодействии впервые было введено голландским ученым Й. Д. Ван-дер-Ваальсом, который в 1873 г. вывел уравнение состояния реальных газов:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (6.1)$$

в котором эмпирические постоянные a и b учитывают влияние сил притяжения и отталкивания между молекулами. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми.

6.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Рассматривая полярность ковалентной связи (5.4.), мы отмечали, что важной характеристикой свойств молекулы является ее дипольный момент, единицей измерения которого является Дебай (Д):

$$1 \text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Если заряд q равен заряду электрона, а расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов l равно $1 \text{ \AA}$, величина дипольного момента составляет

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 4,8 \text{ Д.}$$

Такой порядок имеют обычно дипольные моменты молекул.

Если полярную молекулу поместить в электрическое поле, происходит деформация электронных облаков и расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов увеличивается, т. е. произойдет поляризация молекулы. В результате поляризации в молекуле возникает дополнительный дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$, называемый *индуцированным* или *наведенным*.

$$\mu = \mu_{\text{пост}} + \mu_{\text{инд}}. \quad (6.2)$$

Величина индуцированного дипольного момента пропорциональна напряженности поля H (если она не слишком велика):

$$\mu = H\alpha. \quad (6.3)$$

Коэффициент пропорциональности α в уравнении (6.3.) называется *поляризуемостью* молекул. Поляризуемость характеризует способность электронных облаков деформироваться под влиянием электрического поля. Поляризуемость атомов увеличивается с возрастанием атомного номера, размеров атома. В переходных металлах d -электронные облака деформируются легче, чем s - и p -облака. Поляризуемость молекул увеличивается с увеличением числа электронов.

6.2. ВИДЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Основу межмолекулярного взаимодействия составляют кулоновские силы, возникающие между электронами и ядрами молекул. Взаимодействие зависит от расстояния между молекулами r , их взаимной ориентации, строения и электрических свойств (дипольного момента, поляризуемости и др.). При достаточно высоких r , значительно превосходящих размеры молекул, можно выделить три типа взаимодействия.

ДИПОЛЬ–ДИПОЛЬНОЕ (ОРИЕНТАЦИОННОЕ) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

При сближении двух полярных молекул они ориентируются так, чтобы энергия системы была минимальной. Этому условию отвечает ориентация, при которой положительный конец одной молекулы соседствует с отрицательным концом другой молекулы (см. рис. 32).

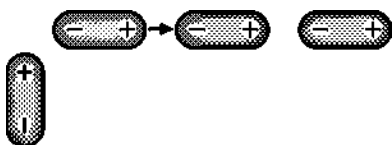


Рис. 32
Ориентационное взаимодействие

В газах и жидкостях ориентации полярных молекул препятствует тепловое движение. Энергия ориентационного взаимодействия между двумя одинаковыми диполями равна:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT}, \quad (6.4)$$

где μ — дипольный момент молекулы; r — расстояние между центрами диполей; k — постоянная Больцмана.

Важно отметить, что эта энергия обратно пропорциональна шестой степени r и абсолютной температуре.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИПОЛЬ-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДИПОЛЬ (ИНДУКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ)

Присутствие полярной молекулы вблизи другой, которая может быть полярной или неполярной, оказывает на вторую молекулу поляризующее действие и вызывает появление в ней индуцированного дипольного момента (см. 6.3).

Индуцированный дипольный момент имеет то же направление, что и постоянный. Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы с наведенным диполем второй понижает энергию системы на величину, называемую *энергией индукционного взаимодействия* $E_{\text{инд}}$. При взаимодействии полярной и неполярной молекул:

$$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha\mu^4}{r^6}. \quad (6.5)$$

Таким образом, энергия индукционного взаимодействия так же, как ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное взаимодействие не зависит от температуры, так как ориентация наведенного диполя определяется только направлением постоянного диполя.

ДИСПЕРСИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (ЭФФЕКТ ЛОНДОНА)

Этот вид взаимодействия имеет место между неполярными молекулами. В чистом виде дисперсионное взаимодействие проявляется у благородных газов, которые при понижении температуры сжижаются. В неполярных молекулах распределение электронной плотности симметрично и дипольный момент от-

сутствует (рис. 33а), электронные облака постоянно колеблются относительно ядер, образуя *временные* или *мгновенные* диполи (рис. 33б). Мгновенный диполь одной молекулы А поляризует



Рис. 33
Дисперсионное взаимодействие

другую молекулу В и вызывает появление в ней индуцированного диполя. Обе молекулы будут иметь дипольные моменты, направленные в одну сторону, и притягиваться друг к другу. В следующий момент диполь в молекуле А может быть направлен в противоположную сторону. И снова наведенный в молекуле В диполь станет таким, что между молекулами возникнет притяжение. Дипольные моменты возникают лишь на мгновение, но суммарный эффект их взаимодействия — это постоянно действующие силы притяжения. В результате дисперсионного взаимодействия энергия системы понижается на величину

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3\alpha^2}{2r^6} \cdot \frac{h\nu_0}{2}, \quad (6.6)$$

где $\frac{h\nu_0}{2}$ — энергия колебания атомов при 0 К.

Величина $E_{\text{дисп}}$ зависит от поляризуемости молекул.

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность, так как во всех молекулах полярных и неполярных есть движущиеся электроны. Все три вида энергии взаимодействия (уравнения 6.4–6.6.) отрицательны, что означает понижение энергии системы по мере сближения молекул, т. е. указывает на силы притяжения между молекулами. Рассмотренные силы притяжения называются *дальнодействующими* — их энергия уменьшается с увеличением расстояния сравнительно медленно.

Из трех названных наиболее сильным является диполь–дипольное взаимодействие. Вещества, молекулы которых полярны, обычно имеют более высокие температуры плавления, чем вещества, состоящие из неполярных молекул.

СИЛЫ ОТТАЛКИВАНИЯ И СУММАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Когда молекулы сближаются на короткое расстояние, над силами притяжения начинают преобладать силы отталкивания, которые называются *короткодействующими*. Эти силы возникают в результате перекрывания замкнутых электронных оболочек. Это ван-дер-ваальсово отталкивание быстро увеличивается

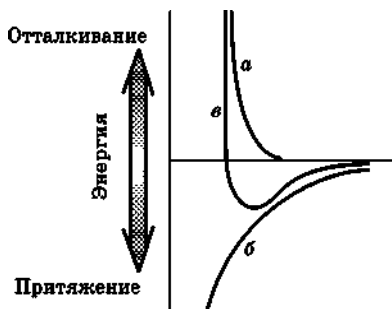


Рис. 34
Энергия межмолекулярного взаимодействия:

a — отталкивание; *б* — притяжение; *в* — суммарное взаимодействие.

с уменьшением расстояния между молекулами. Величина энергии отталкивания может быть выражена формулой

$$E_{\text{отт}} = -\frac{A}{r^{12}}, \quad (6.7)$$

где A — константа, определяемая из опыта.

Энергия межмолекулярного взаимодействия складывается из энергии притяжения ($E_{\text{ор}}$, $E_{\text{инд}}$, $E_{\text{дисп}}$) и энергии отталкивания. На больших расстояниях преобладает притяжение, на очень коротких — отталкивание. Равновес-

ное расстояние между молекулами устанавливается в результате баланса сил притяжения и отталкивания. Так, две молекулы кислорода притягиваются друг к другу до тех пор, пока не окажутся на расстоянии около 4 Å. При меньших расстояниях они будут отталкиваться.

На рис. 34 представлена зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния.

6.3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Помимо универсального ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами может возникать *водородная связь*. Водородная связь является *специфическим* межмолекулярным взаимодействием, так как возможность ее возникновения и прочность зависят от химической природы вещества.

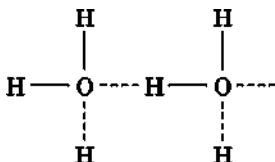
Водородная связь возникает между молекулами, в которых атом водорода связан с атомом элемента, обладающего высокой электроотрицательностью. Так, атом водорода, образующий в молекуле $H-X$ прочную ковалентную связь с атомом X , может образовывать водородную связь с атомом X (или Y) другой молекулы. Водородную связь принято изображать пунктиром: $X-H \cdots Y$. Обычно энергия водородной связи (8–80 кДж/моль) значительно уступает энергии химической связи, но намного больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (1–5 кДж/моль). Однако в ионе $(\text{FHF})^-$ существует *сильная водородная связь* (250 кДж/моль).

Возникновение водородной связи обусловлено двумя причинами.

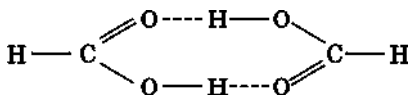
1. Атом водорода, связанный полярной ковалентной связью с атомом X , фактически не имеет электронов и способен легко внедряться в электронные облака других частиц.

2. Обладая вакантной s -орбиталью, атом водорода может принимать неопделенную электронную пару атома Y , образуя с ним донорно-акцепторную связь.

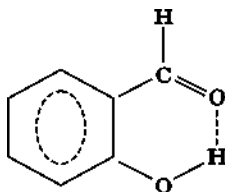
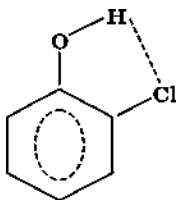
Определенный вклад в образование водородной связи вносит электростатическое взаимодействие между положительно поляризованным атомом водорода в молекуле $H-X$ и отрицательно поляризованным атомом Y в другой молекуле. Чаще всего водородная связь образуется с участием атомов таких элементов, как кислород, фтор, азот. Наиболее типичный пример соединения с водородными связями — это вода. В жидком состоянии вода находится в виде ассоциатов $(H_2O)_n$, а в кристаллах льда каждый атом кислорода образует по две водородные связи, что определяет его тетраэдрическое окружение:



Эта межмолекулярная связь обуславливает образование пространственной структуры большого числа частиц. В растворе муравьиной кислоты благодаря таким же связям ее молекулы образуют димеры:



Наряду с межмолекулярными водородными связями при благоприятных условиях водородная связь может осуществляться между разными частями одной молекулы. В этом случае ее называют *внутримолекулярной*. Примером таких молекул могут служить молекулы орто-хлорфенола и салицилового альдегида:



Водородная связь существенно влияет на свойства веществ. Так, при ее наличии повышаются температура кипения, теплоты испарения и плавления, молекулы веществ в жидком состоянии становятся ассоциированными. Структура и свойства большинства органических веществ определяются образованием таких связей. Так, молекулы протеинов сохраняют свою спиральную форму из-за водородных связей. Они же удерживают вместе двойные спирали ДНК.

Влияние водородных связей ярко проявляется при рассмотрении свойств воды. Прежде всего вода обладает аномально высокой температурой кипения. Известно, что температуры кипения жидкостей повышаются с увеличением молярной массы. Температура кипения сероводорода, в котором водородные связи, выражены слабо, равна $60,8^{\circ}\text{C}$. Если бы в воде отсутствовали водородные связи, она кипела бы при более низкой температуре. На Земле не было бы водоемов — вся вода находилась бы в газообразном состоянии. Благодаря ажурной структуре лед имеет меньшую плотность, чем жидкая вода. Поэтому лед плавает на поверхности воды, зимой водоемы не промерзают до дна — это делает возможным сохранение живых существ.

Образованием тетраэдрической структуры объясняется уникальное свойство воды — расширяться при замерзании. При плавлении льда при атмосферном давлении структура сохраняется — с этим, возможно, связаны биологические свойства талой воды.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия могут служить температура кипения и теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ жидкости. Для некоторых жидкостей эти величины приведены в таблице 4.

Повышение $T_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ при переходе от Ar к Xe обусловлено увеличением поляризуемости с увеличением размеров частиц и, как следствие, усилением дисперсионного взаимодействия. Увеличение $T_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ при переходе от CH_4 к C_5H_{12} связано с тем,

Т а б л и ц а 4

Температура кипения и теплота испарения некоторых веществ

Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$	Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$
Ar	87,25	7,607*	C_2H_6	184,52	14,63
Kr	119,75	9,029	C_3H_8	231,09	18,78
Xe	165,05	16,02*	C_5H_{12}	309,22	25,79
CH_4	111,57	8,197	H_2O	373,15	40,66

* Теплота возгонки кристаллов при 0 K.

что с удлинением углеводородной цепи увеличивается число точек соприкосновения между молекулами и усилением межмолекулярного взаимодействия. Сравнительно высокие значения $T_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ воды — следствие ассоциации в результате возникновения водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучив свойства газов, Ван-дер-Ваальс пришел к выводу о существовании взаимодействия между молекулами, по своей природе не являющегося ни ионным, ни ковалентным. Все эти силы принято объединять под названием ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Они обусловлены взаимодействием положительных и отрицательных зарядов соседних частиц. Типы взаимодействий:

- 1) постоянный диполь—постоянный диполь (диполь-дипольное);
- 2) постоянный диполь—индуцированный диполь (индукционное);
- 3) мгновенный диполь—мгновенный диполь (дисперсионное).

Примерами веществ, в которых имеет место индукционное взаимодействие, могут служить гидраты $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сильно полярные молекулы воды индуцируют диполи в неполярных молекулах Cl_2 и Xe , что ведет к образованию слабых связей. Еще более слабым является дисперсионное взаимодействие, которое проявляется в благородных газах. Чрезвычайно низкие температуры конденсации и затвердевания этих веществ (для неона температура плавления равна -249°C , а температура кипения -246°C) свидетельствуют о слабости этих сил. В целом силы Ван-дер-Ваальса в 100–300 раз слабее сил, связывающих атомы в молекулы.

Промежуточное положение между химической связью и силами Ван-дер-Ваальса занимает водородная связь, энергия которой, как правило, составляет ~ 20 кДж/моль. В отличие от сил Ван-дер-Ваальса водородная связь представляет собой *специфическое* взаимодействие, так как она возникает только между молекулами, в которых атом водорода связан с атомами, обладающими высокой электроотрицательностью.

КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещества могут находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатных состояниях. Состояние вещества, условия перехода из одного состояния в другое определяются величиной и природой сил, действующих между его частицами, а также характером движения самих частиц. Чем выше энергия межмолекулярного взаимодействия в веществе, тем большая энергия должна быть затрачена на удаление частиц друг от друга, на разрыв связи между ними, тем выше температуры плавления и кипения. При этом надо иметь в виду, что переход из одного агрегатного состояния в другое может сопровождаться изменением типа связи. Жидкое и твердое состояния вещества называют *конденсированными*.

Прежде чем приступить к рассмотрению этих состояний, коротко охарактеризуем *газообразное состояние*. Оно, в первую очередь, характеризуется большими расстояниями между частицами по сравнению с их размерами. Поэтому взаимодействие между частицами газа практически отсутствует, проявляясь только при столкновении частиц. Чем чаще происходят столкновения, т. е. чем больше давление газа, тем больше межмолекулярное взаимодействие и тем сильнее различается поведение газов. Различие определяется природой частиц газа. В газообразном состоянии вещества заполняют весь объем сосуда, в котором находятся, и принимают его форму.

Поведение газов описывается законами газового состояния, известными из курса физики. Они достаточно точны для предельного состояния газов, когда их давление стремится к нулю (межмолекулярные силы практически отсутствуют). Для описания реальных газов необходимо учитывать имеющиеся взаимодействия между частицами газа. Это впервые было сделано Ван-дер-Ваальсом в его уравнении состояния 6.1.

При нагревании разреженных газов до температур порядка нескольких тысяч градусов атомы или молекулы распадаются на свободные электроны и положительно заряженные ионы. При этом газ переходит в специфическое состояние с электронно-ионной проводимостью, называемое *плазменным состоянием*. Кинетическая и потенциальная энергии частиц в этом состоянии значительно превышают аналогичные параметры газообразных молекул.

7.1.

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Особенность жидкого состояния вещества в том, что оно является промежуточным между газообразным и твердым состояниями. Жидкости, отличаясь по строению и природе межмолекулярного взаимодействия, имеют некоторые общие черты. Переход из газообразного состояния в жидкое сопровождается уменьшением кинетической энергии поступательного движения частиц. Это обуславливает возрастание сил притяжения между частицами, в результате чего образуются относительно прочно связанные их ассоциаты. Таким образом, каждая частица оказывается окруженной одинаковым числом ближайших соседних частиц. В таком случае говорят, что в жидкости имеется *ближний порядок*. Однако размеры этих ассоциатов, как правило, невелики и они могут достаточно свободно перемещаться один относительно другого. Это свойство жидкости называется *текучестью*. Степень текучести зависит от интенсивности теплового колебания частиц и от характера связи между ними. Количественной характеристикой текучести жидкости служит ее *вязкость*.

Возможность смещения частиц друг относительно друга и прочность связей между частицами, с одной стороны, определяют наличие объема у жидкости, как и у твердых тел, а с другой — отсутствие определенной формы. Доля свободного объема в жидкости невелика, частицы расположены компактно. Это обеспечивает высокую плотность и малую сжимаемость. Физические свойства жидкостей не зависят от направления измерения. Такая особенность называется *изотропностью*, а вещества, ею обладающие, — *изотропными*.

При изменении температуры структура жидкости может изменяться по-разному. Многие жидкости при понижении температуры кристаллизуются. При этом происходит перестройка структуры с установлением *дальнего порядка*.

Есть вещества, которые в жидком состоянии обладают *анизотропностью* (зависимостью физических свойств от направления).

Такие вещества называют *жидкими кристаллами*. Особенностью жидких кристаллов является то, что образующие их частицы, свободно перемещаясь друг относительно друга, сохраняют свою ориентацию. Их структура и, следовательно, свойства легко изменяются при нагревании, воздействии различных полей и т. д. Таким образом, можно управлять физическими свойствами жидких кристаллов с помощью слабых внешних воздействий. Они широко применяются в современной технике (электронные часы, экраны дисплеев, индикаторы, устройства записи и хранения информации).

7.2.

ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Понижение температуры жидкости приводит к переходу ее в твердое состояние. Характерной особенностью этого состояния вещества является постоянство его формы.

Если частицы вещества не слишком большого размера, то, как правило, в момент затвердевания они успевают принять оптимальную ориентацию относительно своих ближайших соседей, обеспечивающую минимальную энергию всей системы. При этом возникает периодическая структура — *кристалл*. В кристаллических телах реализуется в отличие от жидкостей *дальний порядок*.

В некоторых случаях, чаще всего при охлаждении жидкости, состоящей из полимерных молекул, переходу в твердое состояние предшествует сильное увеличение вязкости, и затвердевание происходит постепенно, без упорядочения структуры. Такие застывшие жидкости называют *аморфными* твердыми телами.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Для твердых тел наиболее распространенным является кристаллическое состояние. Частицы кристаллического вещества прочно связаны друг с другом и закономерно располагаются в пространстве, образуя *пространственную решетку*, состоящую из *элементарных ячеек*. Эта упорядоченность позволяет экспериментально и теоретически полностью изучить структуру твердого состояния и явления, связанные с природой сил взаимодействия в кристаллических телах.

Для каждого кристалла характерна *анизотропность* и резко выраженная температура перехода в жидкое состояние. Кристаллы характеризуются *внешней симметрией* в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симмет-

рии — центра, оси и плоскости симметрии. *Центр симметрии* — точка, делящая пополам все соединительные между внешними поверхностями кристалла прямые линии, проведенные через нее по любому направлению. *Плоскость симметрии* делит кристалл на две части, относящиеся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению. *Ось симметрии* — это такая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол, получается полное совпадение нового положения с прежним. Чем больше элементов симметрии, тем выше внешняя симметрия кристаллов. Идеально симметричной фигурой является шар.

В настоящее время все многообразие кристаллических форм по сочетанию элементов симметрии сводится к шести типам (системам): правильная (кубическая), гексагональная, тетрагональная, ромбическая, моноклиническая и триклиническая.

Природа и тип связи между частицами в кристалле служат основой для классификации кристаллических решеток на ионные (*а*), атомные (*б*), молекулярные (*в*), металлические (*г*) (рис. 35).

Ионная решетка образуется атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности. Она характерна для соединений щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами. Ионные

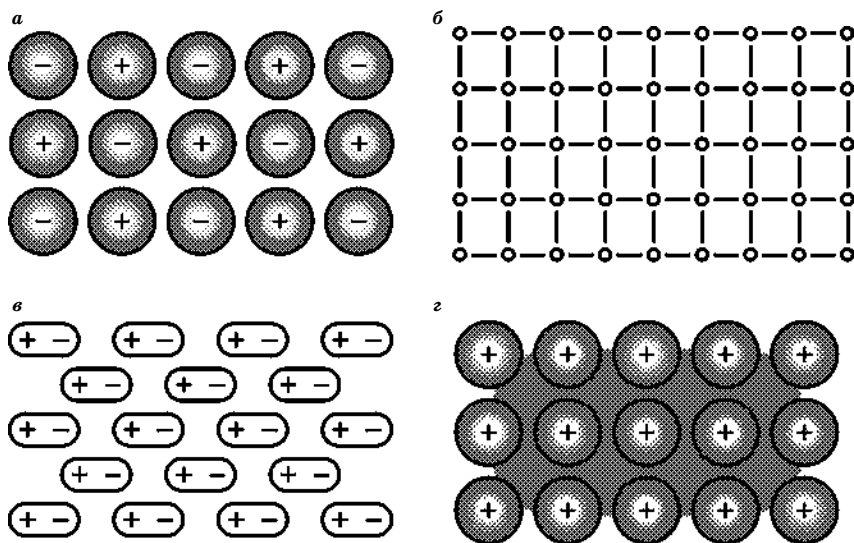


Рис. 35

Типы кристаллических решеток:

а — ионные; *б* — атомные, *в* — молекулярные; *г* — металлические.

кристаллы могут состоять и из многоатомных ионов (например, в фосфатах, сульфатах и др.).

В такой решетке каждый ион окружен определенным числом его противоионов. Так, в кристаллической решетке NaCl каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия и каждый ион натрия — шестью ионами хлора. Вследствие ненаправленности и ненасыщенности ионной химической связи такой кристалл можно рассматривать в целом как гигантскую молекулу, а обычное понятие молекулы здесь утрачивает свой смысл. Вещества с таким типом кристаллов характеризуются высокими температурами плавления, малой летучестью и значительной энергией кристаллической решетки. Для них не характерна электронная проводимость. Эти свойства сближают их с атомными кристаллами.

Атомная решетка состоит из нейтральных атомов, связанных между собой ковалентной связью. Примером таких решеток являются алмаз и графит, а также кристаллы, состоящие из атомов, близких по своей электроотрицательности. Для кристаллов с чисто ковалентной связью понятие молекулы тоже может быть распространено на весь кристалл. В отличие от предыдущего вида кристаллов здесь имеет место насыщение валентностей и ориентация связей в строго определенных направлениях. Последнее приводит обычно к менее плотному расположению частиц. Однако ковалентная связь является весьма прочной и для разрыва ее требуется значительное количество энергии. Поэтому такие кристаллы обладают обычно высокой твердостью, очень высокими температурами плавления и малой летучестью. Многие из них не способны переходить в жидкое и парообразное состояния, так как они разлагаются при высоких температурах.

Молекулярная решетка построена из молекул (I_2 , Cl_2 , CO_2 и т. д.), связанных друг с другом межмолекулярными или водородными связями. Небольшая, как правило, энергия межмолекулярных связей определяет свойства веществ, имеющих такую структуру. Их характеризует низкая энергия кристаллической решетки и связанные с этим малая механическая прочность, низкие температуры плавления и высокая летучесть. Такие вещества не проводят ток.

Металлические решетки образуют металлы. В узлах таких решеток находятся ионы металлов, а валентные электроны делокализованы по всему кристаллу. Такие кристаллы можно рассматривать как одну огромную молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей. Электроны находятся на связывающих орбиталях системы, а разрыхляющие орбитали образуют зону проводимости. Так как энергия связывающих и раз-

рыхляющих молекулярных орбиталей близка, электроны легко переходят в зону проводимости и перемещаются в пределах кристалла, образуя как бы электронный газ. С этим связаны высокие теплопроводность и электропроводность металлов.

Многим веществам в кристаллическом состоянии характерен *полиморфизм*, т. е. способность одного вещества существовать в виде нескольких кристаллических структур с различными свойствами. Полиморфизм простых веществ называют *аллотропией*. Так, общеизвестны полиморфные модификации углерода (алмаз, графит), железа, вольфрама, хлорида аммония и др.

Если два разных вещества имеют одинаковую кристаллическую структуру, похожую химическую формулу и не очень сильно различаются по размеру составляющих их частиц, то они могут образовывать смешанные кристаллы. Такие вещества называют *изоморфными*, а их способность образовывать смешанные кристаллы — *изоморфизмом*.

АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Аморфное состояние твердого вещества характеризуется двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т. е. они обладают *изотропностью*. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. При этом точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний вещества является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и в отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества по сравнению с кристаллическим всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые вещества в аморфном состоянии получают обычно при быстром охлаждении расплавов кристаллических веществ. Типичными примерами аморфных тел могут служить стекла, образующиеся при охлаждении расплавов SiO_2 и других силикатов. В природе в аморфном состоянии встречаются янтарь, природные битумы, смолы и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство твердых веществ являются кристаллическими. В зависимости от типа кристаллической решетки природа сил, связывающих частицы, различна. Если в ионных, атомных и металлических решетках имеют место различные типы химической связи, то в молекулярных решетках частицы связаны силами Ван-дер-Ваальса (например, в кристаллах иода) или водородными связями (в кристаллах льда). Однако независимо от типа решетки связи являются достаточно прочными, а частицы плотно упакованы. Этим определяются общие физические свойства кристаллических веществ:

- сохранение определенной формы;
- отсутствие сжатия, даже при высоких давлениях;
- определенная температура плавления;
- большая плотность по сравнению с жидкостями (исключение составляет вода).

Вместе с тем в зависимости от характера связи физические свойства могут различаться. Например, для металлических кристаллов, в отличие от ионных, характерны электрическая проводимость и теплопроводность. В то же время ионные кристаллы прозрачны для различных лучей, что не свойственно металлам.

Жидкости по своим свойствам занимают промежуточное положение между газами и твердыми веществами. Они мало сжимаются, сохраняя постоянный объем. В то же время силы сцепления недостаточны для создания упорядоченной структуры — жидкости принимают форму сосуда. Если частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки совершают только колебательные движения, для жидкостей характерно поступательное хаотическое движение частиц (броуновское движение), диффузия, текучесть. При нагревании жидкостей кинетическая энергия молекул становится достаточной для разрыва межмолекулярных связей — происходит испарение. Наоборот, при охлаждении жидкости хаотическое движение молекул становится слабым и при некоторой температуре возникает кристаллическая решетка — жидкость замерзает.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какое взаимодействие между частицами называется межмолекулярным?
2. Что называется дипольным моментом? В каких единицах он измеряется?

3. Какой дипольный момент называется индукционным? От чего зависит его величина?
4. Какие виды межмолекулярного взаимодействия вы знаете? В чем их сущность?
5. Напишите уравнения для расчета энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий.
6. Изобразите графики зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния.
7. Почему водородная связь является специфическим взаимодействием? Почему она возникает?
8. На какие свойства веществ влияет водородная связь?
9. Какие типы кристаллических решеток вы знаете? Охарактеризуйте природу химической связи в каждой из них.
10. Перечислите физические свойства, характерные для твердых тел и жидкостей.
11. Рассмотрите строение кристаллических решеток: а) алмаза; б) иода; в) фторида калия; г) льда; д) калия.
12. Почему углерод не образует ионных кристаллов? Почему в решетке алмаза каждый атом углерода образует четыре ковалентных связи?
13. Почему связи в молекуле тетрахлорида углерода полярны, а молекула в целом — неполярна?
14. Исходя из кинетических представлений объясните, почему происходит плавление твердого тела, испарение и замерзание жидкости?
15. В чем смысл понятия «энергия решетки»? Почему энергия решетки для хлорида натрия больше, чем для хлорида калия?
16. Чем можно объяснить электрическую проводимость и теплопроводность твердых металлов?
17. Объясните, почему алмаз является диэлектриком, а кремний — полупроводником?

Изучив главы 6 и 7, вы должны знать

- природу сил межмолекулярного взаимодействия;
- виды межмолекулярных взаимодействий, их энергию;
- сущность водородных связей и их влияние на свойства веществ;
- свойства жидкости;
- свойства твердых веществ;
- типы кристаллических решеток и характер связей в них;
- различия между кристаллическим и аморфным состоянием веществ.

* * *

В главах 3–7 мы познакомились с учением о строении вещества. Свойства вещества, состоящего из дискретных частиц, определяются типом и количеством объединяющихся частиц.

Рассматривая строение вещества, мы встречались с тремя типами материальных частиц.

1. *Элементарные частицы* — электрон, протон, нейтрон и др. (см. 3.2.).

2. *Атомные частицы*. К ним относятся изолированные нейтральные атомы (Mg, Ar) и заряженные частицы — ионы (Mg^{2+} , Cl^-). Если атом или ион содержат неспаренные электроны, они называются соответственно атомными радикалами (H, Cl) или ион-радикалами (Fe^{2+} , Mn^{2+}).

3. *Молекулярные частицы*, которые состоят из атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, и способны к самостоятельному существованию. К ним относятся:

а) *молекулы* (отсутствуют заряд и неспаренные электроны — H_2 , N_2);

б) *молекулярные ионы* (имеется заряд, отсутствуют неспаренные электроны — NO^+);

в) *молекулярные радикалы* (отсутствует заряд, имеются неспаренные электроны — O_2);

г) *молекулярные ион-радикалы* (имеются заряд и неспаренные электроны — He_2^+ , F_2^-).

Кроме того, в состав вещества могут входить более сложные образования, получающиеся в результате ассоциации и агрегации указанных частиц.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

До сих пор мы говорили об отдельных, индивидуальных веществах. Теперь перейдем к рассмотрению *многокомпонентных систем*, состоящих из двух или нескольких веществ. Наиболее распространенными многокомпонентными системами, которые встречаются в природе, используются в промышленности и лабораторной практике, являются растворы. Воздух представляет собой газообразный раствор, содержащий азот, кислород, диоксид углерода и другие газы. Морская вода — это жидкий раствор различных солей в воде. Сплавы металлов являются твердыми растворами.

Истинным раствором называют однородную смесь двух или нескольких веществ, в которой компоненты находятся в виде молекул или ионов. Размер частиц в таких растворах имеет величину $\sim 10^{-10}$ м, поэтому они не могут быть обнаружены ни невооруженным глазом, ни с помощью микроскопа.

Как указано выше, растворы могут быть в любом агрегатном состоянии — твердом, жидком или газообразном. В химии и технологии обычно приходится встречаться с жидкими растворами. Поэтому в данном курсе ограничимся рассмотрением только таких растворов.

Из школьного курса известно, что многие неорганические вещества — соли, кислоты, основания при растворении в воде образуют положительные и отрицательные ионы. Такие вещества называются *электролитами*. В то же время большинство органических веществ являются *неэлектролитами*, так как их молекулы при растворении на ионы не распадаются. Как видно из заголовка этой главы, в ней рассматриваются только растворы неэлектролитов.

8.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Любой раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ. В случаях, когда раствор приготовлен из жидкости и твердого вещества, растворителем является жидкость. Наиболее распространенный растворитель — вода. Если раствор представляет собой смесь жидкостей, то растворителем принято считать ту жидкость, которая содержится в большем количестве.

Способность вещества растворяться в данной жидкости всегда ограничена. Количество вещества, которое может раствориться при данной температуре в определенном количестве растворителя, называется *растворимостью*.

Существует несколько способов выражения растворимости: количество граммов или молей растворенного вещества в 1 дм³ раствора, количество граммов вещества в 100 г растворителя и некоторые другие. Сведения о растворимости различных веществ в воде при определенной температуре помещены в таблицы. Растворимость разных веществ в воде может различаться очень сильно. Так, например, при температуре 25°C растворимость хлорида натрия составляет 36 г в 100 г воды. При тех же условиях растворимость хлорида серебра равна лишь 0,00014 г в 100 г воды. Раствор, в котором при данной температуре вещество больше растворяться не может, называется *насыщенным*. Если вещество еще может растворяться в данном растворе, то он называется *ненасыщенным*.

Из сказанного следует, что *концентрация вещества в насыщенном растворе равна его растворимости*, концентрация ненасыщенного раствора всегда меньше величины растворимости.

Растворимость веществ обычно зависит от температуры. Растворимость большинства твердых веществ с повышением температуры увеличивается. На рис. 36 приведен типичный график зависимости растворимости некоторого вещества от температуры, называемый *кривой растворимости*. По оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — растворимость в граммах растворенного вещества на 1 кг растворителя.

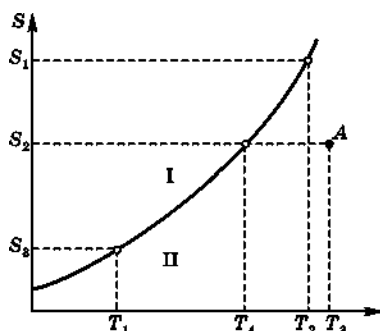


Рис. 36
Кривая растворимости

По кривой растворимости можно легко определить растворимость вещества при любой температуре. Так, при температуре T_1 величина растворимости равна S_1 , а при температуре T_2 — S_2 . Иными словами, кривая растворимости показывает, как изменяется концентрация насыщенного раствора при изменении температуры.

В области II (под кривой) существуют ненасыщенные растворы. Раствор состава А содержит SA г вещества в 1 кг растворителя при температуре T_3 . Этот раствор является ненасыщенным. При его охлаждении вещество не будет выделяться из раствора до тех пор, пока не будет достигнута температура T_4 , при которой раствор станет насыщенным. При дальнейшем охлаждении раствора из него будет выделяться растворенное вещество и концентрация раствора будет уменьшаться в соответствии с кривой.

Часто растворы подразделяют на разбавленные и концентрированные. Такое деление, однако, является условным. Например, концентрированная серная кислота содержит 98% H_2SO_4 и 2% воды, 40%-ный раствор этой кислоты уже считается разбавленным. В то же время концентрированный раствор соляной кислоты содержит лишь 36% HCl . Условно разбавленными можно считать те растворы, в 1 $дм^3$ которых содержится не более 1 моля растворенного вещества. Большое значение для химии и технологии имеют методы выражения количественного состава растворов, к рассмотрению которых мы переходим.

8.2.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ

Количества растворенного вещества и растворителя могут измеряться в разных единицах. В связи с этим существует несколько способов выражения состава.

МАССОВАЯ ДОЛЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Массовая доля ω показывает, какая масса растворенного вещества содержится в 100 г раствора. Чтобы рассчитать массовую долю, необходимо разделить массу растворенного вещества на массу раствора и выразить это отношение в процентах:

$$\omega = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%, \quad (8.1)$$

где m_1 — масса растворенного вещества; m_2 — масса раствора.

При решении задач необходимо помнить, что масса раствора складывается из масс растворенного вещества и растворителя.

Пример 1. Сколько сахара необходимо растворить в 500 г воды, чтобы приготовить раствор с массовой долей, равной 5%.

Обозначим необходимое количество сахара через x . Учитывая сказанное, $m_1 = x$, а $m_2 = 500 + x$.

$$\omega = \frac{x}{500 + x} \cdot 100\% = 5\%.$$

Решая полученное уравнение, находим $x = 26,31$ г.

МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРА

Молярная концентрация c показывает количество растворенного вещества ν в моль, которое содержится в 1 дм³ раствора. Расчет можно произвести по формуле

$$c = \frac{\nu}{V}, \quad (8.2)$$

где V — объем раствора (в дм³).

Пример 2. Какова молярная концентрация раствора глюкозы, в 500 см³ которого содержится 2 г глюкозы C₆H₁₂O₆?

Вспомним, что количество вещества $\nu = \frac{m}{M}$, где m — масса вещества, а M — его молярная масса. Тогда

$$c = \frac{2}{180 \cdot 0,5} = 0,022 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 3. Массовая доля сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ в растворе равна 10%. Какова молярная концентрация сахарозы, если плотность раствора 1,1 г/см³?

1 дм³ раствора имеет массу $m_2 = 1100$ г и содержит $m_1 = 110$ г сахарозы, молярная масса которой $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342$ г/моль.

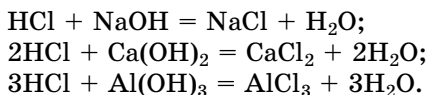
$$c = \frac{110}{342 \cdot 1} = 0,222 \text{ моль/дм}^3.$$

МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Для того чтобы была ясна сущность этого способа, рассмотрим некоторые новые понятия.

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону.

Рассмотрим несколько примеров:



В первой реакции одному иону водорода эквивалентна молекула NaOH . Во второй реакции одному иону водорода эквивалентна условная частица — половина молекулы Ca(OH)_2 . В третьей реакции эквивалентом является одна треть молекулы Al(OH)_3 .

Фактор эквивалентности — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности вещества X обозначается $f_{\text{экв}}(X)$. В приведенных реакциях:

$$\begin{aligned} f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) &= 1; \\ f_{\text{экв}}[\text{Ca(OH)}_2] &= 1/2; \\ f_{\text{экв}}[\text{Al(OH)}_3] &= 1/3. \end{aligned}$$

Во всех случаях:

$$\begin{aligned} f_{\text{экв}}(\text{кислоты}) &= \frac{1}{\text{основность}}; \\ f_{\text{экв}}(\text{основания}) &= \frac{1}{\text{кислотность}}; \\ f_{\text{экв}}(\text{соли}) &= \frac{1}{\text{число катионов} \cdot \text{валентность}}; \\ f_{\text{экв}}(\text{окислителя}) &= \frac{1}{\text{число принятых электронов}}; \\ f_{\text{экв}}(\text{восстановителя}) &= \frac{1}{\text{число отданных электронов}}. \end{aligned}$$

Молярная масса эквивалентов вещества X : $M_{\text{экв}}(X)$ равна произведению фактора эквивалентности вещества X на его молярную массу.

$$M_{\text{экв}}(X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X).$$

Значит,

$$\begin{aligned} M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) &= 1 \cdot 40 = 40 \text{ г/моль}; \\ M_{\text{экв}}[\text{Ca(OH)}_2] &= 1/2 \cdot 74 = 37 \text{ г/моль}; \\ M_{\text{экв}}[\text{Al(OH)}_3] &= 1/3 \cdot 78 = 26 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Количество вещества эквивалентов равно массе вещества X , деленной на молекулярную массу эквивалентов. Например:

$$v_{\text{экв}}[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{m[\text{Ca(OH)}_2]}{M[\text{Ca(OH)}_2]}.$$

Молярная концентрация эквивалентов вещества X обозначается $c_{\text{экв}}(X)$ и выражается в моль/дм³.

Молярная концентрация эквивалентов — отношение количества вещества эквивалентов в растворе к объему раствора:

$$c_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{v_{\text{ЭКВ}}(X)}{V},$$

где V — объем (в дм^3).

Пример 4. В 1 дм^3 воды растворили 150 г серной кислоты. Плотность полученного раствора $1,1 \text{ г/см}^3$. Определить молярную концентрацию эквивалентов.

Масса полученного раствора

$$1000 + 150 = 1150 \text{ г.}$$

Объем раствора

$$1150 / 1,1 = 1045 \text{ см}^3 = 1,045 \text{ дм}^3.$$

$$v_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{150}{49} = 3,06 \text{ моль.}$$

$$c_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{v_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{3,06}{1,045} = 2,93 \text{ моль / дм}^3.$$

МОЛЯЛЬНОСТЬ РАСТВОРА

Моляльность раствора — количество растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя.

Обозначение моляльности — $b(X)$. Выражается моляльность в моль/кг. Чтобы рассчитать $b(X)$, необходимо разделить количество растворенного вещества (X) на массу растворителя в килограммах.

Пример 5. Массовая доля гидроксида калия в растворе равна 10% . Рассчитать моляльность раствора: $\omega(\text{KOH}) = 10\%$; $b(\text{KOH}) = ?$

Массовая доля 10% указывает, что на каждые 90 г воды приходится 10 г КОН. Рассчитаем массу гидроксида калия, приходящуюся на 1 кг воды:

$$m(\text{KOH}) = \frac{10 \cdot 1000}{90} = 111 \text{ г.}$$

$$b(\text{KOH}) = v(\text{KOH}) = \frac{111}{56} = 2 \text{ моль / кг.}$$

МОЛЯРНЫЕ ДОЛИ

Молярная доля растворенного вещества — это отношение количества растворенного вещества к общему количеству растворенного вещества и растворителя.

Обозначается молярная доля $\chi(X)$.

$$\chi_{\text{раств. вещества}} = \frac{V_{\text{раств. вещества}}}{V_{\text{раств. вещества}} + V_{\text{раств. растворителя}}} \quad (8.4)$$

Очевидно молярная доля растворителя:

$$\chi_{\text{растворителя}} = 1 - \chi_{\text{раств. вещества}}$$

Пример 6. Рассчитать молярную долю иода в растворе, содержащем 20 г в 500 г тетрахлорида углерода CCl_4 .

Находим количество иода и тетрахлорида углерода в данном растворе:

$$\begin{aligned} \nu(\text{I}_2) &= 20 \text{ г} / 254 \text{ г/моль} = 0,079 \text{ моль}; \\ \nu(\text{CCl}_4) &= 500 \text{ г} / 154 \text{ г/моль} = 3,25 \text{ моль}; \\ \chi(\text{I}_2) &= 0,079 / 0,079 + 3,25 = 0,024. \end{aligned}$$

Молярная доля тетрахлорида углерода

$$\chi(\text{CCl}_4) = 1 - 0,024 = 0,976.$$

Мы рассмотрели различные способы выражения состава растворов. В заключение приведем еще один пример расчета.

Пример 7. В 200 см³ воды растворили 1,33 г хлорида алюминия. Плотность полученного раствора 1,05 г/см³. Рассчитать массовую долю растворенного вещества, молярную концентрацию, моляльность, молярную концентрацию эквивалентов, молярные доли хлорида алюминия и воды.

1. Массовая доля. Масса раствора:

$$\begin{aligned} m_2 &= 200 \text{ г} + 1,33 \text{ г} = 201,33 \text{ г}; \\ \omega(\text{AlCl}_3) &= (1,33 / 201,33) \cdot 100 = 0,66\%. \end{aligned}$$

2. Молярная концентрация. Объем раствора:

$$\begin{aligned} V_{\text{р-ра}} &= \frac{m}{\rho} = \frac{201,33}{1,05} = 191,7 \text{ см}^3; \\ \nu(\text{AlCl}_3) &= 1,33 / 133 = 0,01 \text{ моль}; \\ c &= \frac{0,01 \cdot 1000}{191,7} = 0,052 \text{ моль} / \text{дм}^3. \end{aligned}$$

3. Моляльность:

$$b(\text{AlCl}_3) = \frac{0,01 \cdot 1000}{200} = 0,050 \text{ моль} / \text{кг}.$$

4. Молярная концентрация эквивалентов.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{AlCl}_3) = 1/3 M_{\text{ЭКВ}}(\text{AlCl}_3) = 1/3 \cdot 133 = 44,3 \text{ г/моль};$$

$$\nu_{\text{ЭКВ}}(\text{AlCl}_3) = 1,33/44,3 = 0,01 \text{ моль};$$

$$c_{\text{ЭКВ}}(\text{AlCl}_3) = \frac{0,03 \cdot 1000}{191,7} = 0,156 \text{ моль / дм}^3.$$

5. Молярная доля.

$$\nu(\text{AlCl}_3) = 0,01 \text{ моль}; \nu(\text{H}_2\text{O}) = 200/18 = 11,1 \text{ моль};$$

$$\chi(\text{AlCl}_3) = \frac{0,01}{11,1 + 0,01} = 0,0009;$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,0009 = 0,9991.$$

8.3. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Жидкие растворы по своей природе, свойствам, характеру взаимодействий между частицами очень разнообразны, поэтому очень трудно создать теорию, которая давала бы возможность предсказывать свойства раствора, исходя из свойств чистых компонентов в свободном состоянии и состава раствора. Исследование свойств жидких растворов давно привлекло внимание многих ученых. В ходе развития учения о растворах были высказаны две точки зрения на природу растворов: физическая и химическая.

Физическая теория возникла на основе экспериментального изучения некоторых свойств разбавленных растворов, таких как давление пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов, осмотическое давление. Еще в 80-х гг. XIX столетия благодаря трудам Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Оствальда, Ф. Рауля и других ученых удалось создать начала количественной теории, позволяющей предсказывать некоторые свойства растворов по их концентрации. В сильно разбавленных растворах молекулы растворенного вещества разобщены большим числом молекул растворителя. Поэтому специфические особенности молекул не проявляются — молекулы растворенного вещества ведут себя подобно молекулам идеального газа, свойства растворов зависят, главным образом, от числа растворенных частиц, а не от их природы.

Химическая теория растворов, созданная Д. И. Менделеевым и его последователями, рассматривала процесс растворения как результат химического взаимодействия между компонентами,

образующими раствор. Менделеев рассматривал растворы как системы, состоящие из частиц растворителя, растворенного вещества и неустойчивых химических соединений, которые образуются между ними и находятся в состоянии частичной диссоциации.

Современная теория растворов исходит из необходимости учета всех видов взаимодействия между частицами — как физических, так и химических.

В этой главе мы рассмотрим *коллигативные свойства растворов*, т. е. свойства, которые зависят от количества частиц растворенного вещества и не зависят от их природы.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРОМ

Рассмотрим процесс испарения любой жидкости. Молекулы жидкости перемещаются хаотически в разных направлениях с различными скоростями. Те из них, которые оказываются у поверхности и движутся вверх, могут за счет своей кинетической энергии преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и покинуть пределы жидкости. Если жидкость находится в открытом сосуде, такой процесс, в конце концов, приведет к полному испарению жидкости.

Если жидкость находится в закрытом сосуде, то молекулы постепенно накапливаются в пространстве над ней. Предположим для простоты, что в сосуде отсутствует воздух или другие посторонние вещества. Молекулы, оказавшиеся в газообразной фазе, перемещаясь хаотически, ударяются о поверхность жидкости и могут поглощаться ею, т. е. будет происходить процесс, обратный испарению и называемый *конденсацией пара*. В начальный период испарения, когда концентрация молекул в паре мала, процесс конденсации происходит в незначительной степени. По мере накопления молекул в паре возрастает скорость конденсации. В некоторый момент времени наступит состояние, когда скорость испарения станет равной скорости конденсации. Такое состояние называется *равновесием*. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным паром*. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, называется *давлением насыщенного пара*. Эта величина не зависит от количества пара и жидкости, от наличия и количества воздуха или другого газа, инертного по отношению к пару, а зависит только от температуры и природы вещества.

Если поверхность жидкости является плоской, то давление насыщенного пара данного вещества при неизменной температуре является величиной постоянной.

При повышении температуры в жидкости увеличивается количество молекул, обладающих достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия, и давление насыщенного пара увеличивается. На рис. 37 показана зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры.

Так, например, давление насыщенного водяного пара при температуре 25°C (298 К) равно 23,76 мм рт. ст. или 3168 Па (Паскаль — единица измерения давления в СИ).

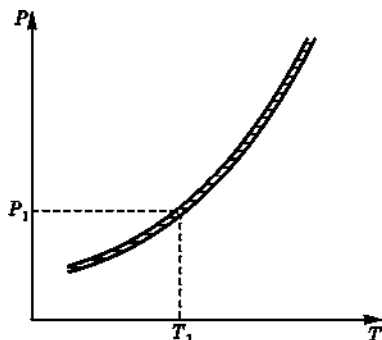


Рис. 37
Зависимость давления
насыщенного водяного пара
от температуры

Предположим, что некоторый растворитель при данной температуре имеет давление насыщенного пара P^0 . Растворим в нем некоторое количество какого-нибудь нелетучего вещества. При этом концентрация молекул растворителя в жидкости понизится и уменьшится число молекул, вылетающих в единицу времени из жидкости в пространство над ней. Это приведет к уменьшению давления насыщенного пара. Следовательно, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем*, т. е. $P < P^0$, где P — давление пара растворителя над раствором. При этом, *чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше понижается давление пара над раствором*.

Ф. Рауль установил закон

$$P = P_0 \cdot \chi^0, \quad (8.5)$$

где χ^0 — молярная доля растворителя в растворе.

При $\chi^0 = 1$ (чистый растворитель) $P = P^0$.

На рис. 38 представлена зависимость давления пара над чистым растворителем и раствором от температуры. Математическое выражение закона Рауля ($P = P_0 \cdot \chi^0$) представляет собой уравнение прямой. Если отложить по оси абсцисс молярную долю воды в водном растворе χ^0 , а по оси ординат давление насыщенного водяного пара, получим график, представленный на рис. 39. Закон Рауля позволяет рассчитать давление пара над разбавленным раствором заданной концентрации.

Пример 1. Определить давление насыщенного водяного пара при $t = 25^\circ\text{C}$ над водным раствором сахарозы, моляльность

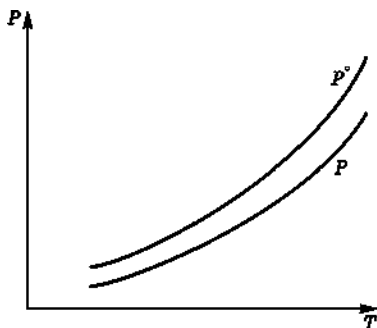


Рис. 38
Давление насыщенного пара над раствором и над чистым растворителем

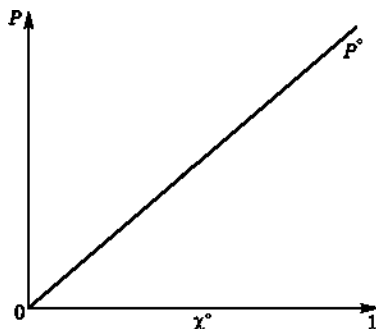


Рис. 39
Зависимость давления пара над раствором от его состава

которого равна 0,2 моль/кг. Давление насыщенного водяного пара над чистой водой при этой температуре равно 23,756 мм. рт. ст.

Найдем молярную долю воды в растворе. 1 кг воды составит

$$1000/18 = 55,52 \text{ моль};$$

$$\chi^0 = \frac{55,52}{55,52 + 0,2} = 0,99641.$$

По закону Рауля:

$$P = 23,756 \cdot 0,99641 = 23,671 \text{ мм. рт. ст.}$$

ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

При нагревании жидкости давление насыщенного пара увеличивается. При некоторой температуре давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению и жидкость закипает. Таким образом, *температура кипения жидкости — это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению.*

Температура кипения зависит от природы жидкости и внешнего давления. Температуры кипения различных чистых жидкостей при нормальном внешнем давлении (760 мм. рт. ст., 101325 Па) находятся в таблицах. Так, температура кипения воды при указанном давлении составляет 100°C.

Мы знаем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором меньше, чем давление насыщенного пара над чистым растворителем P^0 . Значит, чтобы давление насыщенного пара стало равным внешнему давлению, раствор нужно нагреть до более высокой температуры, чем чистый растворитель.

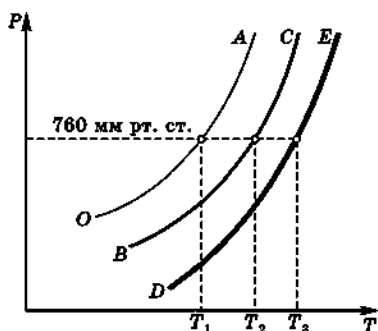


Рис. 40
Повышение температуры кипения растворов

Температура кипения раствора T_2 выше температуры кипения чистого растворителя T_1 .

Давление насыщенного пара над раствором уменьшается с увеличением концентрации раствора, следовательно, *чем выше концентрация раствора, тем выше температура кипения*.

На рис. 40 кривая OA выражает зависимость от температуры давления насыщенного пара над водой, BC — над разбавленным раствором, DE — над раз-

бавленным раствором с более высокой концентрацией растворенного вещества. Чтобы найти, например, температуры кипения указанных жидкостей при нормальном давлении, необходимо провести на рисунке горизонтальную линию, отвечающую давлению 760 мм. рт. ст. Температуры, при которых эта линия пересечет кривые OA, BC и DE, — это температуры кипения соответствующих жидкостей. Повышение температуры кипения, т. е. разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_2 - T_1.$$

Для разбавленных растворов повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot b. \quad (8.6)$$

В этом уравнении концентрация раствора выражена в единицах моляльности, т. е. в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя. Коэффициент пропорциональности E называется *эбулиоскопической постоянной*.

Эбулиоскопическая постоянная равна повышению температуры кипения при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя. Величина E зависит только от природы растворителя. Для воды $E = 0,52^\circ\text{C} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ (или $0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$). Согласно определению моляльности раствора, можно записать следующее:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}, \quad (8.7)$$

где m_1 — масса растворенного вещества, г; M — его молярная масса, г/моль; m_2 — масса растворителя, г.

Пример 2. Рассчитать температуру кипения раствора, содержащего 3,6 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 500 г воды.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{3,6 \cdot 1000}{180 \cdot 500} = 0,0208^\circ\text{C}.$$

$$T_2 = 100 + 0,0208 = 100,0208^\circ\text{C}$$

Измерение повышения температуры кипения часто используют для определения молярной массы вещества. Из приведенной выше формулы:

$$M = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_2}.$$

Растворив m_1 граммов незнакомого вещества в m_2 граммах растворителя и определив с большой точностью температуры кипения растворителя T_1 и раствора T_2 , можно рассчитать молярную массу M . Этот метод определения молярной массы называется *эбулиоскопией*.

Пример 3. Раствор, содержащий 2,501 г вещества в 100,0 г воды, кипит при $100,21^\circ\text{C}$. Найти молярную массу растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = 100,21 - 100 = 0,21^\circ\text{C};$$

$$M = \frac{0,52 \cdot 2,501 \cdot 1000}{0,21 \cdot 100} = 61,9 \text{ г/моль}.$$

ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ

Любое чистое вещество, находящееся в жидком состоянии, характеризуется определенной *температурой замерзания*, при которой оно полностью отвердевает. Раствор, в отличие от чистой жидкости, не превращается целиком в твердое вещество при одной температуре. Кристаллы начинают выделяться при какой-то определенной температуре, по мере понижения температуры количество их растет, пока, наконец, весь раствор не отвердевает.

Температурой начала кристаллизации раствора называется температура, при которой при охлаждении раствора начинается образование кристаллов.

Температуру начала кристаллизации принято называть температурой замерзания раствора обычно в тех случаях, когда эта температура ниже комнатной.

Температура начала кристаллизации (замерзания) — это такая температура, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с жидкостью данного состава.

Это означает, что при замерзании давление насыщенного пара над твердым веществом и над жидкостью одинаково.

На рис. 41 приведены кривые давления пара над водой (OA) и над растворами различного состава, подобные кривым на рис. 40.

На этом же рисунке приведена кривая OH, которая выражает зависимость давления насыщенного водяного пара над кристаллами льда от температуры. Из сказанного выше ясно, что температура замерзания каждой жидкости соответствует точке пересечения кривой OH с кривыми OA, BC, DE.

Из графика следует, что растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель, причем чем выше концентрация растворенного вещества, тем ниже температура замерзания раствора.

Понижение температуры замерзания раствора

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_1 - T_2,$$

где T_1 — температура замерзания растворителя; T_2 — температура замерзания раствора.

Так же, как величина $\Delta T_{\text{кип}}$, понижение температуры замерзания раствора пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot b = K \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}. \quad (8.8)$$

Коэффициент пропорциональности K называется *криоскопической постоянной*, которая численно равна понижению температуры замерзания при растворении 1 моля вещества в 1 кг растворителя.

Криоскопическая постоянная K зависит только от природы растворителя. Для воды $K = 1,86^\circ\text{C} \cdot \text{кг}/\text{моль}$, для бензола $K = 5,10^\circ\text{C} \cdot \text{кг}/\text{моль}$. Измерение понижения температуры замерзания раствора позволяет рассчитать молярную массу растворенного вещества. Этот метод определения молярной массы называется *криоскопией*.

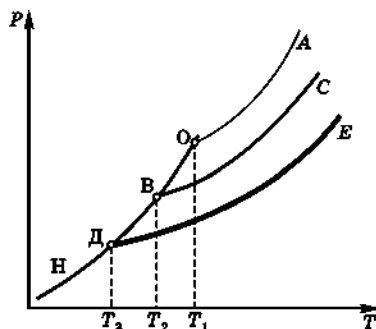


Рис. 41
Понижение температуры
замерзания растворов

Пример 4. Водный раствор, содержащий 2,562 г вещества в 100,0 г воды, замерзает при температуре $-0,141^{\circ}\text{C}$. Рассчитать молярную массу растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{зам}} = 0 - (-0,141) = 0,141^{\circ}$$

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_2} = \frac{1,86 \cdot 2,562 \cdot 1000}{0,141 \cdot 100} = 338 \text{ г/моль.}$$

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Прежде всего необходимо познакомиться с явлением, называемым *осмосом*. На рис. 42 изображен простейший прибор, позволяющий наблюдать это явление. Прибор состоит из двух сосудов, расположенных один в другом. Дном внутреннего сосуда 1 служит полупроницаемая мембрана 2. Полупроницаемая мембрана представляет собой тонкую пленку, проницаемую для молекул растворителя и непроницаемую для молекул растворенного вещества. Такими свойствами обладают целлофановая пленка, пергаментная бумага, клеточные перегородки животного происхождения, а также искусственные мембраны, например, керамический сосуд, в порах которого находится неорганическое соединение — гексацианоферрат меди (II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наружный сосуд 3 наполним водой, а внутренний — раствором сахара. Хотя вода может проникать через полупроницаемую мембрану в обоих направлениях, скорость ее прохождения во внутренний сосуд будет больше, так как концентрация молекул воды в наружном сосуде больше. Таким образом, будет наблюдаться переход воды во внутренний сосуд и уровень жидкости в нем будет повышаться.

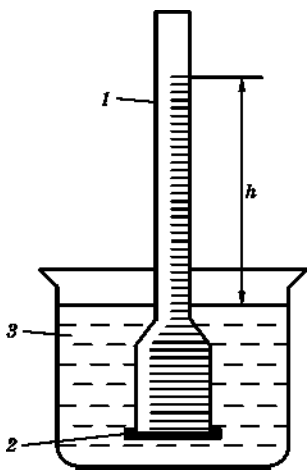


Рис. 42
Простейший прибор для измерения осмотического давления

Самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной, называется *осмосом*.

Осмоз играет важную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Плазматические мембраны клеток растений являются полупроницаемыми, осмос придает упругость и прочность живым тканям. Благодаря осмосу корни растений получают воду.

Теперь зададимся вопросом: до каких пор будет повышаться уровень жидкости во внутреннем сосуде (см. рис. 42)? По мере того как вода будет проникать во внутренний сосуд, в нем будет повышаться гидростатическое давление (вес столба жидкости). Вследствие этого будет увеличиваться скорость обратного перехода молекул воды в наружный сосуд. Наконец, при некоторой высоте столба жидкости h скорости прохождения воды в обоих направлениях станут одинаковыми и подъем жидкости прекратится. Давление, которое отвечает такому равновесию, может служить количественной характеристикой явления осмоса. Оно называется *осмотическим давлением*.

Осмотическое давление равно такому давлению, которое нужно приложить к раствору для предотвращения проникновения в него растворителя.

В разбавленных растворах осмос не зависит от вида растворителя и растворенного вещества. Решающее значение имеет концентрация раствора, число частиц растворенного вещества в единице объема раствора.

Есть определенная аналогия между осмотическим давлением раствора и давлением газа. Так, при испарении 1 моля вещества при температуре 0°C и давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па пар занимает объем $22,4 \text{ дм}^3$. В то же время при растворении 1 моль вещества в $22,4 \text{ дм}^3$ растворителя получается раствор, осмотическое давление которого при 0°C равно $1,01 \cdot 10^5$ Па. Величину осмотического давления можно рассчитать по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = \nu \frac{RT}{V}, \quad (8.9)$$

где π — осмотическое давление; ν — количество растворенного вещества; V — объем раствора; T — температура, К; R — газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ или $0,083 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Это уравнение подобно уравнению состояния идеального газа.

Пример 5. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 3,42 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 100 см^3 водного раствора при температуре 18°C .

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г/моль}$$

$$\pi = \frac{3,42 \cdot 1000 \cdot 0,083 \cdot 10^5 \cdot 291}{342 \cdot 100} = 2,415 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Измерение осмотического давления, подобно эбулиоскопии и криоскопии, используют для определения молярной массы вещества.

Пример 6. Рассчитать молярную массу вещества, если известно, что раствор, содержащий 30 г этого вещества в 500 см³, имеет при 25°C осмотическое давление, равное 4,31·10⁵ Па.

$$\pi = \nu \frac{RT}{V} = \frac{mRT}{MV},$$

откуда

$$M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{30 \cdot 0,083 \cdot 10^5 \cdot 298}{4,31 \cdot 10^5 \cdot 0,5} = 344 \text{ г/моль.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворы можно классифицировать по разным признакам:

- по агрегатному состоянию растворителя и растворенного вещества;
- по количественному составу (концентрированные и разбавленные);
- по природе растворенного вещества (неэлектролиты и электролиты);
- по растворимости (насыщенные и ненасыщенные).

Мы рассмотрели истинные растворы твердых веществ — неэлектролитов в жидкостях. В следующей главе рассматриваются растворы электролитов. Существует несколько способов выражения количественного состава растворов:

- массовые доли;
- молярная концентрация;
- молярная концентрация эквивалентов;
- моляльность;
- мольные доли.

При решении задач не следует запоминать готовые формулы, правильнее постоянно помнить сущность каждого способа выражения состава и логически выбирать пути расчета.

Существуют несколько общих физических свойств разбавленных растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества:

- понижение давления насыщенного пара над раствором;
- повышение температуры кипения раствора;
- понижение температуры замерзания раствора;
- осмотическое давление.

Названные свойства зависят только от количества частиц растворенного вещества и называются *коллигативными*.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ
ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. По каким признакам растворы подразделяются на: а) жидкие и твердые; б) насыщенные и ненасыщенные; в) разбавленные и концентрированные?
2. Как называется раствор медного купороса, если при погружении в него кристалла этой соли этот кристалл: а) не изменяется; б) уменьшается?
3. Перечислите способы, с помощью которых ненасыщенный раствор можно сделать насыщенным.
4. Раствор фосфорной кислоты с массовой долей 20% имеет плотность $1,113 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в 1 дм^3 этого раствора?
5. В каком объеме водного раствора хлорида калия с массовой долей 10% содержится 2,5 г KCl ? Плотность раствора $1,063 \text{ г/см}^3$.
6. Сколько граммов нитрата серебра необходимо растворить в 50 г воды, чтобы получить раствор с массовой долей AgNO_3 , равной 10%?
7. Какова масса растворенного вещества: а) в 200 см^3 0,1-молярного раствора H_2SO_4 ; б) в 4 дм^3 раствора фосфорной кислоты с молярной концентрацией эквивалентов, равной $0,1 \text{ моль/дм}^3$; в) в 500 г 3%-ного раствора сахарозы; г) в 100 см^3 0,2-моляльного раствора уксусной кислоты плотностью $1,06 \text{ г/см}^3$?
8. Какое количество растворенного вещества содержится: а) в 150 см^3 0,3-молярного раствора серной кислоты; б) в 200 г раствора хлорида натрия с массовой долей 10%; в) в 500 г 0,2-моляльного раствора фосфорной кислоты?
9. Какова молярная концентрация эквивалентов: а) 0,1-молярного раствора серной кислоты; б) раствора, содержащего в 500 см^3 2,8 г фосфорной кислоты; в) раствора хлорида алюминия с массовой долей 10%, плотность которого $1,09 \text{ г/см}^3$?
10. Водный раствор фосфорной кислоты с массовой долей 30% имеет плотность $1,18 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте: а) молярность; б) молярную концентрацию эквивалентов; в) моляльность; г) молярную долю растворенного вещества.
11. После растворения 0,9 г органического вещества в 10 г воды ее температура замерзания стала равной $-0,93^\circ\text{C}$. Чему равна молярная масса растворенного вещества?
12. Чему равна температура кипения 10%-ного раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?
13. 16,4 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ растворили в 20 г воды при 18°C . Вычислите осмотическое давление полученного раствора, если его плотность равна $1,1 \text{ г/см}^3$.
14. Вычислите молярную массу вещества, если раствор, содержащий 50 г этого вещества в 500 см^3 , оказывает на мембрану при 25°C осмотическое давление, равное 7,5 атм.
15. При 25°C давление насыщенного пара над чистой водой $3,17 \cdot 10^3 \text{ Па}$, а над раствором, полученным растворением 30,0 г органического

вещества в 50,0 г воды, — $2,84 \cdot 10^3$ Па. Чему равна молярная масса этого органического вещества?

16. Осмотическое давление водного раствора, содержащего 5 г органического вещества в 250 см³ воды, при 20°C равно 300 кПа. Плотность раствора 1,03 г см³. Определите температуру замерзания этого раствора.

Изучив эту главу, вы должны

а) знать:

- классификацию растворов по разным признакам;
- способы выражения количественного состава растворов;
- свойства разбавленных растворов неэлектролитов;

б) уметь:

- производить расчет состава раствора любым из пяти рассмотренных способов;
- рассчитывать давление пара над раствором заданной концентрации, его температуры кипения и замерзания, осмотическое давление;
- рассчитывать молярную массу растворенного вещества по любому из заданных коллигативных свойств.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

9.1. ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

В предыдущей главе были рассмотрены свойства разбавленных растворов: осмотическое давление, понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. Исследование свойств разбавленных растворов многочисленных веществ показало, что все вещества могут быть разделены на две группы. К первой группе принадлежат те вещества, разбавленные растворы которых оказывают осмотическое давление, равное вычисленному по закону Вант-Гоффа. К таким веществам относятся сахароза, глюкоза, глицерин и многие другие. Вторую группу составляют соли, основания и кислоты. Эти вещества М. Фарадей еще в 1834 г. назвал электролитами. Осмотическое давление растворов этих веществ оказалось больше, чем можно было ожидать по теории Вант-Гоффа, причем настолько больше, что это нельзя было объяснить погрешностями опытов. Также и другие свойства растворов этих веществ оказались значительно большими, чем для веществ первой группы.

Желая примирить эти кажущиеся противоречия, Вант-Гофф ввел в свое уравнение коэффициент i , в дальнейшем получивший название изотонического коэффициента.

$$\pi = icRT. \quad (9.1)$$

Вант-Гофф установил, что коэффициент i зависит от природы растворенного вещества, а иногда и от концентрации раствора, но каков физический смысл этого коэффициента, он не знал. Далее было установлено, что для расчета давления пара над раствором, повышения температуры кипения или понижения температуры замерзания растворов солей, оснований и кислот в соответствующие уравнения должен вводиться коэффициент i .

Шведский физико-химик Сванте Аррениус занимался измерением электропроводности растворов солей. Полученные им результаты позволили ему в 1883 г. сделать смелый вывод: *молекулы солей при растворении в воде распадаются на положительные и отрицательные ионы, причем этот распад происходит без воздействия электрического поля.*

Сейчас нам кажется, что это был простой и очевидный вывод из опытных данных. Однако этот вывод разрушал традиционные представления о состоянии молекул солей, кислот и оснований в растворах. Тогда считали, например, что в водном растворе хлорида натрия содержатся только его молекулы — ведь при испарении воды получается тот же хлорид натрия, который был взят до растворения. Известный химик П. Клеве, учитель Аррениуса, говорил, указывая на стакан с водным раствором хлорида калия: «Ведь это бессмыслица — допустить вместе с Аррениусом, что в растворе хлор и калий отделены друг от друга».

Ознакомившись с работой Вант-Гоффа, Аррениус пришел к выводу, что отклонение свойств электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа является веским доказательством их распада на ионы. Он впервые пришел к выводу, что коэффициент Вант-Гоффа является мерой увеличения числа частиц в растворе вследствие электролитической диссоциации: для электролитов, распадающихся на два иона $i = 2$ и т. д. За создание теории электролитической диссоциации С. Аррениус в 1903 г. был награжден Нобелевской премией.

9.2. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Развитие и распространение теории электролитической диссоциации происходило в острой борьбе между сторонниками физической и химической теорий растворов. Теория Аррениуса не отвечала на вопрос, какие причины обуславливают появление в растворах ионов и почему положительные ионы, сталкиваясь с отрицательными, не образуют нейтральных частиц. У большинства химиков сложилось убеждение, что разложение электролита в растворе может происходить только под влиянием электрического тока. Вместе с тем, сторонники химической теории растворов Менделеева настойчиво обращали внимание на роль и влияние растворителя в процессах диссоциации. В 1888 г. петербургский химик академик В. А. Кистяковский выступил за объединение теории электролитической диссоциации с химической

теорией Д. И. Менделеева, выдвинув идею гидратации ионов. Эта идея в дальнейшем развивалась в работах И. А. Каблукова, который показал, что указанные теории не противоречат одна другой, а взаимно дополняются, если считать, что электролиты диссоциируют на гидратированные ионы. Основываясь на химической теории растворов, Каблуков утверждал, что ионы вступают во взаимодействие с водой, образуя гидраты переменного состава. В дальнейшем было установлено, что и в неводных растворителях происходит электролитическая диссоциация, обусловленная образованием сольватов.

Из главы 7 мы помним, что в кристаллах солей содержатся не нейтральные молекулы, а положительные и отрицательные ионы. При растворении таких электролитов происходит лишь разъединение готовых ионов. Растворение солей и переход ионов в раствор происходит в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя. При растворении в жидкостях с ковалентными полярными связями (например, HCl или H_2SO_4) происходит поляризация и ослабление связей между противоположно заряженными частями молекул, которое приводит к образованию ионов. Из курса физики мы знаем, что сила взаимодействия F между заряженными частицами q_1 и q_2 по закону Кулона равна

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2}, \quad (9.2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем более слабым становится электростатическое взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества.

Если диэлектрическая проницаемость растворителя мала (бензол или другие подобные растворители) диссоциация растворенного вещества незначительная или не происходит совсем. Высокой диэлектрической проницаемостью обладают молекулы с высокой полярностью. Под действием электрических полей, создаваемых ионами или заряженными частицами молекул, полярные молекулы растворителя, например воды, ориентируются около них и ослабляют связь между ними (см. рис. 43).

Если молекулы растворителя способны к образованию водородных или донорно-акцепторных связей, то такое взаимодействие может существенно влиять на процесс диссоциации. В случаях, когда растворителем является вода или HF , именно такое взаимодействие играет основную роль. Молекулы воды обладают способностью к образованию водородной связи не только между

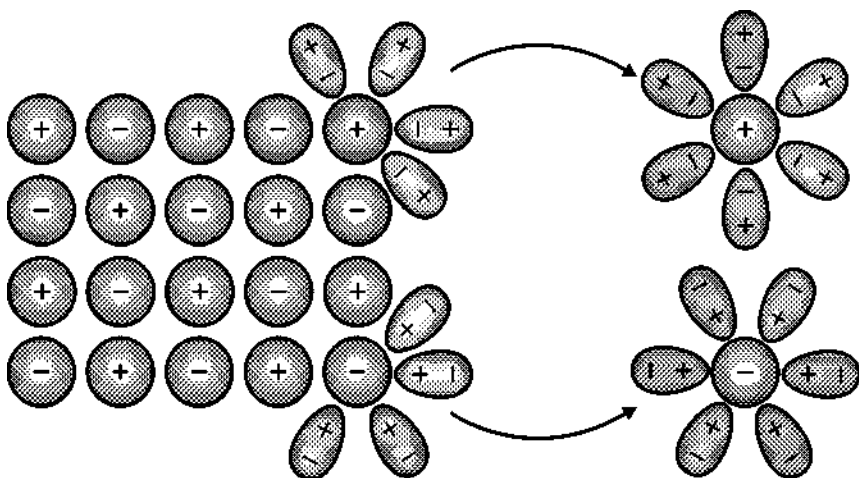


Рис. 43
Растворение ионного кристалла

собой, но и с другими молекулами, содержащими атомы элементов с высокой электроотрицательностью. Притягивая к себе эти частицы, молекулы воды усиливают полярность связей и способствуют диссоциации. Если в молекуле растворенного вещества имеется атом водорода, несущий достаточно высокий положительный заряд, молекула воды может за счет донорно-акцепторной связи образовать ион гидроксония H_3O^+ . Именно благодаря такому взаимодействию вода вызывает сильную диссоциацию некоторых веществ с ковалентными полярными связями, например, HCl . Роль водородных связей проявляется, например, в том, что в этаноле хлороводород диссоциирует в сильной степени, а в нитробензоле очень незначительно, хотя диэлектрические проницаемости этих растворителей различаются лишь незначительно. Следует подчеркнуть, что взаимодействие между заряженными частицами существенно ослабляется и обуславливает диссоциацию только в том случае, если связь в молекулах растворенного вещества обладает высокой полярностью. Поэтому, например, уксусная кислота при растворении в воде диссоциирует, а спирты и сахар такой способностью не обладают. Из всего сказанного следует, что *причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация, гидратация). Именно гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в нейтральные молекулы.*

9.3. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Из предыдущего параграфа следует, что процесс электролитической диссоциации, в зависимости от природы растворенного вещества и природы растворителя, может протекать в различной степени. Некоторые вещества, например, HCl или Na_2SO_4 при растворении в воде полностью распадаются на ионы. Такие вещества называются *сильными электролитами*. К сильным электролитам, если растворителем является вода, относятся:

- 1) все соли;
- 2) кислоты: HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 ;
- 3) основания: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Остальные кислоты и основания являются *слабыми электролитами*. В растворах этих соединений присутствуют как ионы, так и нераспавшиеся молекулы. Многие органические вещества при их растворении на ионы не распадаются — они называются *неэлектролитами*.

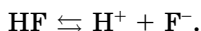
Количественно процесс диссоциации характеризуется величиной *степени электролитической диссоциации*, которая представляет собой отношение количества распавшегося на ионы вещества к общему количеству растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{V_{\text{распав. в-ва}}}{V_{\text{раствор. в-ва}}}. \quad (9.3)$$

Величина α выражается в виде десятичной дроби или в процентах. Из сказанного выше следует, что для сильных электролитов $\alpha = 1$, или 100%, для слабых электролитов — $0 < \alpha < 1$, а для неэлектролитов $\alpha = 0$. Помимо указанных фактов (природы растворенного вещества и растворителя) α зависит от концентрации раствора и температуры.

9.4. ДИССОЦИАЦИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим в качестве примера электролитическую диссоциацию фтороводородной (плавиковой) кислоты HF .



Такая запись означает, что в растворе происходят непрерывно два противоположных процесса: распад молекул на ионы и соединение разноименно заряженных ионов в молекулы. Такие

процессы называются обратимыми. Начиная с некоторого момента времени в системе устанавливается состояние, при котором противоположные процессы протекают с одинаковыми скоростями. Такое состояние называется равновесием. В главе 8 мы уже рассматривали обратимые процессы испарения и конденсации и равновесие между жидкостью и паром. Равновесие диссоциации слабого электролита можно охарактеризовать величиной, называемой *константой электролитической диссоциации*, которая представляет собой отношение произведения молярных концентраций ионов к молярной концентрации нераспавшихся молекул. Так, константа диссоциации HF

$$K_{\text{HF}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{F}^-}}{c_{\text{HF}}}. \quad (9.4)$$

Величина константы диссоциации зависит от природы слабого электролита и растворителя, а также от температуры. В приложении приводятся константы диссоциации ряда слабых электролитов в водных растворах при температуре 25°C. Сравнивая значения констант, можно судить о том, какой из электролитов распадается на ионы в большей степени.

Например, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$, а $K_{\text{HClO}} = 1 \cdot 10^{-8}$. Следовательно, уксусная кислота в водном растворе диссоциирована в большей степени, чем хлорноватистая.

В отличие от степени диссоциации, константа диссоциации K не зависит от концентрации раствора. Это позволяет вывести математическую зависимость между K и α . Обозначим общую молярную концентрацию в растворе через c . Учитывая, что α — это доля распавшихся на ионы молекул, концентрация ионов $c_{\text{H}^+} = c_{\text{F}^-} = c \cdot \alpha$. Тогда концентрация недиссоциированных молекул HF $c_{\text{F}^-} = c(1 - \alpha)$. Подставляя значения c_{H^+} , c_{F^-} , c_{HF} в уравнение (9.4), получим

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (9.5)$$

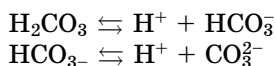
Это выражение называется *законом разбавления Оствальда*. Для очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$)

$$K = c \cdot \alpha^2 \quad (9.6)$$

Поскольку величина K от концентрации не зависит, из уравнения следует, что *с разбавлением раствора, т. е. с уменьшением концентрации, степень диссоциации слабого электролита увеличивается*.

9.5. ДИССОЦИАЦИЯ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ И МНОГОКИСЛОТНЫХ ОСНОВАНИЙ

Кислоты, которые в растворе могут отщеплять более одного протона, называются *многоосновными*, например: H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_4 . Основания, при диссоциации которых в раствор могут переходить два или несколько гидроксид-ионов, называются *многокислотными*, например: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Диссоциация таких слабых электролитов протекает в несколько стадий, т. е. ступенчато. Например, для угольной кислоты в растворе имеют место равновесия:



Каждой стадии процесса соответствует своя константа диссоциации:

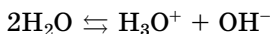
$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 4,4 \cdot 10^{-7}; \quad (9.7)$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-}} = 5,6 \cdot 10^{-11}. \quad (9.8)$$

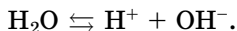
Во всех случаях ступенчатой диссоциации каждая последующая стадия процесса протекает в меньшей степени, чем предыдущая, т. е. $K_1 > K_2 > K_3$.

9.6. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Вода является очень слабым электролитом. В ничтожно малой степени молекулы воды диссоциируют в соответствии с уравнением



или, проще,



Константа диссоциации воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.9)$$

при температуре 25°C равна $2 \cdot 10^{-16}$. В знаменателе стоит молярная концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно принять равной общей молярной концентрации воды:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18} = 55 \text{ моль/дм}^3.$$

Подставляя эту величину в уравнение (9.9), получим:

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 2 \cdot 10^{-16} \cdot 55 = 10^{-14} = K_w \quad (9.10)$$

В чистой воде, а также в любом водном растворе произведение концентраций ионов H^+ и OH^- — величина постоянная, называемая ионным произведением воды K_w . При температуре 25°C $K_w = 10^{-14}$. В чистой воде, а также во многих водных растворах $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-14} = 10^{-7}$ моль / дм³. Такие растворы называют нейтральными. Если в растворе $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$, т. е. $c_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/дм³, а $c_{\text{OH}^-} < 10^{-7}$ моль/дм³, говорят, что реакция среды кислая. В противоположных случаях, когда $c_{\text{H}^+} < c_{\text{OH}^-}$, т. е. когда $c_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/дм³, а $c_{\text{OH}^-} > 10^{-7}$ моль/дм³, реакция среды является щелочной. Прологарифмируем уравнение (9.10):

$$\lg c_{\text{H}^+} + \lg c_{\text{OH}^-} = -14$$

или

$$-\lg c_{\text{H}^+} - \lg c_{\text{OH}^-} = 14. \quad (9.11)$$

Величину $-\lg c_{\text{H}^+}$ называют *водородным показателем pH*, а величину $-\lg c_{\text{OH}^-}$ — *гидроксильным показателем pOH*.

$$-\lg c_{\text{H}^+} = \text{pH}; \quad -\lg c_{\text{OH}^-} = \text{pOH}.$$

Следовательно,

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (9.12)$$

Из сказанного следует, что в нейтральных растворах $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. В кислых растворах $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$. Если же реакция среды в растворе щелочная, то $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

Протекание различных химических процессов сильно зависит от реакции среды в растворе. Поэтому величина pH раствора является важнейшим показателем, который необходимо контролировать как при проведении реакций в научно-исследовательских лабораториях, так и в ходе разнообразных технологических процессов.

9.7. ИНДИКАТОРЫ

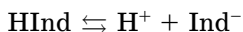
Простейший способ контроля — применение индикаторов — веществ, окраска которых зависит от величины pH. Эти вещества, например, лакмус, фенолфталеин или метиловый оранжевый представляют собой слабые кислоты и основания и отличаются тем, что их молекулярной форме присуща окраска, не

Таблица 5

Изменение окраски некоторых индикаторов

Индикатор	Область перехода окраски, pH	Изменение окраски
Фенолфталеин	8,2–10,0	бесцветная → малиновая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	красная → желтая
Бромтимоловый синий	6,0–7,7	желтая → синяя
Конго красный	3,0–5,0	синяя → красная
Метиловый фиолетовый	0,2–2,0	желтая → фиолетовая

совпадающая с окраской их ионной формы. Если условно представить формулу индикатора, который является слабой кислотой, в виде HInd , то в растворе существует равновесие:



В кислом растворе ионы Ind^- связываются с ионами H^+ с образованием HInd и наблюдается окраска, присущая HInd . Наоборот, при добавлении к раствору какого-нибудь основания концентрация ионов H^+ уменьшается, в результате наблюдается окраска, характерная для ионной формы Ind^- . Для каждого индикатора существует диапазон pH, в котором наблюдается изменение окраски. Область перехода окраски каждого индикатора зависит от его константы диссоциации.

В таблице 5 приведены области перехода окраски нескольких индикаторов.

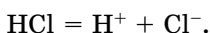
Известны десятки разнообразных индикаторов, как выпускаемых промышленностью, так и природного происхождения.

Для точного определения величины pH раствора используются приборы, называемые pH-метрами. С этими приборами вы неоднократно встретитесь при изучении курса химии.

Рассмотрим несколько примеров расчетов, связанных с величинами pH и pOH растворов.

9.8. РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С pH И pOH РАСТВОРОВ

1. Молярная концентрация хлороводородной кислоты равна $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Рассчитайте значения pH и pOH раствора. HCl — сильный электролит, полностью диссоциирующий по схеме



Следовательно, концентрация H^+ -ионов равна молярной концентрации кислоты, т. е. $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = -(\lg 10^{-3} + \lg 2) = 2,699; \\ \text{pOH} &= 14 - 2,699 = 11,301. \end{aligned}$$

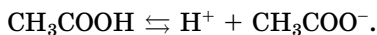
2. В растворе гидроксида натрия pH равен 12,5. Рассчитайте концентрацию основания. Гидроксид натрия — сильное основание и диссоциирует по схеме



Найдем величину pOH раствора и концентрацию гидроксид-ионов:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= 14 - 12,5 = 1,5. \\ -\lg c_{\text{OH}^-} &= 1,5; \\ \lg c_{\text{OH}^-} &= -1,5 = 2,5; \\ c_{\text{OH}^-} &= 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

3. Молярная концентрация раствора уксусной кислоты равна 0,1 моль/дм³. Рассчитайте значения pH и pOH раствора. Уксусная кислота — электролит слабый. Схема диссоциации такова:



Поскольку диссоциация происходит в незначительной степени, концентрация H^+ -ионов в растворе, c_{H^+} значительно меньше общей концентрации кислоты. Для расчета c_{H^+} необходимо знать степень диссоциации уксусной кислоты в растворе заданной концентрации. Для этого по таблице 6 приложения находим константу диссоциации и рассчитываем степень диссоциации по уравнению (9.6)

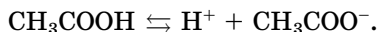
$$\begin{aligned} K_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= 1,8 \cdot 10^{-5}; \\ \alpha &= \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Теперь найдем концентрацию ионов водорода, а затем pH и pOH .

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+} &= c \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,34 \cdot 10^{-2} = 1,34 \cdot 10^{-3}; \\ \text{pH} &= -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,873; \\ \text{pOH} &= 14 - 2,873 = 11,127. \end{aligned}$$

9.9. ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ НА ДИССОЦИАЦИЮ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Мы рассмотрели выше равновесия в растворах, где присутствует один слабый электролит — кислота или основание. Если в раствор слабого электролита ввести сильный электролит, имеющий общий (одноименный) ион со слабым электролитом, произойдет смещение ионного равновесия, хотя величина константы диссоциации останется неизменной. Например, в растворе уксусной кислоты существует равновесие:



Введем в этот раствор небольшое количество хлороводородной кислоты, которая будучи сильным электролитом, образует в растворе значительное количество H^+ -ионов. Действие H^+ -ионов заключается в том, что они подавляют (ослабляют) диссоциацию уксусной кислоты. Предположим, что концентрации обеих кислот равны и составляют $0,1$ моль/дм³. Рассчитаем концентрацию ацетат-ионов в этом растворе.

Константа диссоциации уксусной кислоты

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Учитывая, что степень диссоциации уксусной кислоты в $0,1$ М растворе равна всего $1,34 \cdot 10^{-2}$ (см. пример 3, параграф 9.8), можно сделать следующие допущения:

$$c_{\text{H}^+} = 0,1 \text{ моль/дм}^3; \quad c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Теперь рассчитаем концентрацию ацетат-ионов в растворе уксусной кислоты той же концентрации, но без добавления HCl . Считая $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ равной общей концентрации кислоты, т. е. $0,1$ моль/дм³,

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку

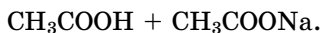
$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-},$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

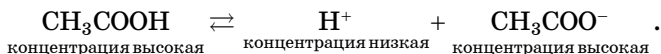
Итак, в результате добавления хлороводородной кислоты концентрация ацетат-ионов в растворе уменьшилась почти в 100 раз.

9.10. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

С особым случаем влияния одноименных ионов мы встречаемся в так называемых *буферных растворах*. Буферный раствор состоит из слабой кислоты и соли, содержащей одинаковый с ней анион, или из слабого основания и соли, содержащей тот же катион. Примерами буферных растворов могут служить $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ или $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Такие смеси содержат большой резерв ионных и молекулярных частиц и поэтому обладают способностью поддерживать почти постоянное значение pH при добавлении в них небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Поясним это, рассматривая ацетатную буферную смесь:



В растворе существует равновесие:



Высокая концентрация ацетат-ионов обусловлена полной диссоциацией сильного электролита — ацетата натрия. Если к раствору добавить сильную кислоту, например, HCl, ионы CH_3COO^- будут связывать ионы H^+ , образуя слабую кислоту CH_3COOH . Если же к раствору добавлять сильное основание, например, NaOH, молекулы CH_3COOH будут реагировать с гидроксид-ионами с образованием H_2O и CH_3COO^- . В обоих случаях низкая концентрация H^+ -ионов будет оставаться практически постоянной. Теперь охарактеризуем количественно способность буферной системы поддерживать постоянное значение pH. Предположим, что буферный раствор содержит 0,1 моль/дм³ уксусной кислоты и 0,1 моль/дм³ ацетата натрия. В выражение для константы диссоциации

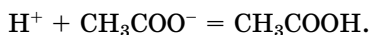
$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

можно подставить $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,1$ моль/дм³ (так как ионы CH_3COO^- получаются в основном за счет соли) и $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1$ моль/дм³ (так как уксусная кислота диссоциирует в очень малой степени). Тогда

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot 0,1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad c_{\text{H}^+} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,74.$$

Предположим, что к указанному буферному раствору добавлено 0,05 моль/дм³ H^+ . За счет имеющегося резерва в растворе

ацетат-ионов большая часть введенных H^+ -ионов будет нейтрализована:



Если не учитывать разбавления раствора, концентрация уксусной кислоты станет равной $0,15$ моль/дм³, а концентрация ацетат-ионов — $0,05$ моль/дм³. Подставляя эти численные значения в выражение для константы диссоциации, получим

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot 0,05}{0,15} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad c_{\text{H}^+} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$
$$\text{pH} = 4,27.$$

Таким образом, в результате добавления соляной кислоты изменение pH буферного раствора составило $0,47$ единиц. Нетрудно подсчитать, что при добавлении такого же количества кислоты к воде величина ее pH изменяется от 7 до $1,3$. Аналогичным образом добавление к буферному раствору небольшого количества NaOH вызовет лишь незначительное изменение pH по сравнению с тем, что имело бы место для чистой воды.

Следует отметить, что если в рассмотренный буферный раствор добавить сильную кислоту в количестве, превышающем имеющееся в растворе количество ионов CH_3COO^- , буферное действие раствора прекратится.

Буферные растворы играют жизненно важную роль, поддерживая приблизительно постоянное значение pH во многих процессах, которые протекают в биологических и других системах. Приведем значения pH некоторых таких систем:

кровь человека — $7,35$ – $7,45$;

■ слезы — $7,4$;

■ слюна — $6,35$ – $6,85$;

■ желудочный сок — $0,9$;

■ молоко — $6,6$ – $6,9$;

■ апельсиновый сок — $2,6$ – $4,4$;

■ томатный сок — $4,3$;

■ яичный белок — $8,0$.

9.11. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Как отмечалось выше, сильные электролиты в растворах полностью диссоциируют на ионы. Вместе с тем изучение различных свойств растворов — давления насыщенного пара, повышения температуры кипения растворов, понижения температуры

замерзания, осмотического давления и других показывает, что фактически не все ионы, образовавшиеся в результате полной диссоциации электролита, являются свободными. Так, например, электрическая проводимость растворов электролитов, которая связана с движением ионов, в концентрированных растворах оказалась незначительной. Это говорит о том, что в концентрированных растворах ионы движутся медленнее, чем в разбавленных. Указанные отклонения свойств концентрированных растворов обусловлены электростатическим взаимодействием между ионами. Силы межионного взаимодействия зависят от расстояния между ионами, зависящего от концентрации раствора и природы электролита и среды. Наличие этих сил приводит к тому, что каждый ион оказывается окруженным «ионной атмосферой», преимущественно из ионов с противоположным по знаку зарядом (рис. 44). Движение положительных ионов в сторону отрицательного электрода тормозится силами притяжения отрицательно заряженной «ионной атмосферы» к положительному электроду. При разбавлении раствора расстояние между ионами увеличивается и межионное взаимодействие ослабевает, а подвижность ионов возрастает. Она становится максимальной при бесконечном разбавлении раствора. Активную концентрацию электролита (т. е. количество свободных ионов) принято характеризовать величиной, называемой активностью a . Для бесконечно разбавленных растворов, где отсутствует межионное взаимодействие, активность раствора равна его концентрации. Активность раствора связана с его моляльной концентрацией выражением

$$a = \gamma b \quad (9.13)$$

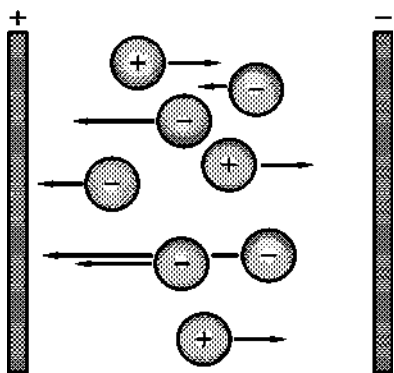


Рис. 44
Торможение ионов
в электрическом поле

Величина γ называется коэффициентом активности и характеризует межионное взаимодействие. Чем сильнее притяжение между ионами, тем меньше γ , тем больше различие между активностью и концентрацией. Для бесконечно разбавленных растворов $\gamma = 1$ и $a = b$.

Сила взаимодействия между ионами, а значит, и γ , зависит, главным образом от двух факторов: концентрации ионов и их заряда. Эти факторы учитыва-

ются величиной, называемой *ионной силой раствора* I . Ионная сила раствора представляет собой полусумму произведений концентраций всех ионов в растворах на квадрат их заряда.

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i \cdot Z_i^2.$$

Так, если раствор на 1000 г воды содержит 0,01 моль CaCl_2 и 0,1 моль Na_2SO_4 , ионная сила раствора I будет следующей:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33.$$

Для сильно разбавленных растворов установлено, что коэффициент активности данного электролита в растворе зависит только от ионной силы раствора. Согласно теории Дебая–Гюккеля коэффициент активности электролита связан с ионной силой раствора следующим соотношением:

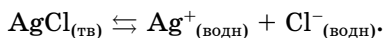
$$\lg \gamma = -A\sqrt{I}, \quad (9.14)$$

где A — коэффициент, зависящий от зарядов ионов, диэлектрической проницаемости среды и температуры.

Коэффициенты активности ряда сильных электролитов в растворах различной концентрации приведены в приложении, таблица 7.

9.12. РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Поместим в воду хлорид серебра в количестве большем, чем это необходимо для получения насыщенного раствора. Тогда между осадком и ионами в насыщенном растворе установится гетерогенное равновесие.



В выражение K для гетерогенного равновесия твердые вещества не включаются. Тогда

$$K = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}_{\text{AgCl}}. \quad (9.15)$$

Константа равновесия такого типа называется *произведением растворимости* ПР. Как любая константа равновесия, величина ПР зависит от температуры и не зависит от концентрации. Итак, *произведение концентраций ионов малорастворимого вещества в его насыщенном растворе при постоянной температуре*

есть величина постоянная, называемая произведением растворимости.

Если вместо хлорида серебра взять другую малорастворимую соль — иодид свинца PbI_2 , установится равновесие:



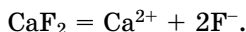
Значит, $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{I}^-}^2$. Соответственно $\text{ПР}_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = c_{\text{Bi}^{3+}}^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}^3$. Произведения растворимости малорастворимых веществ приводятся в таблице 8 приложения. Величину ПР можно рассчитать, если экспериментально определить растворимость вещества в воде.

Пример 1. Насыщенный раствор CaF_2 при 25°C содержит 0,00168 г соли в 100 см^3 раствора. Рассчитать ПР_{CaF_2} .

Найдем молярную концентрацию насыщенного раствора фторида кальция. Молярная масса $M(\text{CaF}_2) = 78 \text{ г/моль}$.

$$c = \frac{0,00168 \cdot 1000}{78 \cdot 100} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Фторид кальция диссоциирует по схеме



1 моль соли дает 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моля фторид-ионов. Значит, $c_{\text{Ca}^{2+}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, а $c_{\text{F}^-} = 4,30 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Тогда

$$\text{ПР}_{\text{CaF}_2} = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot (4,30 \cdot 10^{-4})^2 = 3,97 \cdot 10^{-11}.$$

Исходя из величины произведения растворимости можно рассчитать растворимость любого вещества.

Пример 2. Чему равна растворимость в воде иодида свинца в моль/дм³ и г/дм³ при 25°C ?

Находим по таблице величину $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = 8,1 \cdot 10^{-9}$. Обозначим растворимость PbI_2 в моль/дм³ через x . Тогда

$$\begin{aligned} \text{PbI}_2 &= \underset{x}{\text{Pb}^{2+}} + \underset{2x}{2\text{I}^-} . \\ \text{ПР}_{\text{PbI}_2} &= c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{I}^-}^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 8,1 \cdot 10^{-9}. \\ x &= \sqrt[3]{\frac{8,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Умножив полученную величину на молярную массу соли, получим растворимость:

$$461 \cdot 1,27 \cdot 10^{-3} = 0,585 \text{ г/дм}^3.$$

Выше (9.9) мы пришли к выводу, что степень диссоциации слабого электролита уменьшается при введении в раствор сильного электролита с одноименным ионом. Растворимость малорастворимых веществ также уменьшается в присутствии избытка одноименных ионов. В примере 2 мы нашли, что растворимость йодида свинца в воде равна $1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Рассчитаем величину растворимости этой же соли в присутствии $0,1$ моль/дм³ йодида калия.

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{I}^-}^2 = x \cdot (0,1)^2 = 8,1 \cdot 10^{-9}.$$

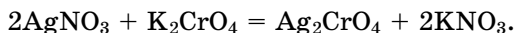
$$x = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, *в присутствии избытка одноименных ионов растворимость малорастворимого вещества понижается и осаждение будет более полным.*

При проведении реакций, в результате которых получают малорастворимые вещества, важно уметь предсказывать, образуется ли осадок при данных концентрациях взятых веществ. Для такого предсказания пользуются следующим правилом: *малорастворимое вещество выпадает в осадок, если произведение реальных концентраций ионов в растворе больше величины произведения растворимости при данной температуре.*

Пример 3. Смешаны 20 см^3 раствора нитрата серебра с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и 30 см^3 раствора хромата калия с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Выпадет ли осадок?

Уравнение реакции:



Рассчитаем концентрации ионов Ag^+ и CrO_4^{2-} после сливания растворов, учитывая, что объем полученного раствора 50 см^3 .

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{50} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$c_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 30}{50} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = (0,8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} = 0,384 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ (см. приложение).}$$

Итак, произведение реальных концентраций больше величины ПР, следовательно, хромат серебра будет выпадать в осадок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многие вещества при растворении в воде или других полярных растворителях образуют ионы. Это может быть обусловлено двумя причинами.

1. Некоторые из них в твердом состоянии имеют ионные кристаллические решетки, разрушение которых при растворении обуславливает появление ионов в растворе.

2. При растворении веществ с ковалентными полярными связями вследствие взаимодействия с растворителем происходит дальнейшая поляризация связей, что приводит к образованию ионов.

Чем полярнее связи в растворяемом веществе и растворителе, тем в большей степени происходит процесс диссоциации.

Процесс диссоциации слабого электролита может быть количественно охарактеризован двумя величинами: степенью диссоциации и константой диссоциации K . Константа диссоциации от концентрации не зависит, а величина α увеличивается при разбавлении раствора. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, причем каждая последующая ступень выражена слабее предыдущей.

Концентрации водородных и гидроксильных ионов в водных растворах принято характеризовать величинами pH и pOH , в сумме равными 14.

При введении в раствор слабого электролита какого-либо сильного электролита с одноименным ионом диссоциация слабого электролита подавляется. Буферный раствор представляет собой смесь слабой кислоты и ее соли, образованной с сильным основанием, либо смесь слабого основания и его соли, образованной с сильной кислотой. При добавлении в такой раствор сильной кислоты или сильного основания равновесие смещается и влияние добавленного вещества уменьшается. Таким образом, буферные растворы устойчивы по отношению к изменениям pH .

Очень важными являются процессы, при которых соединение ионов приводит к образованию малорастворимых веществ. Соответствующие равновесия количественно характеризуются величинами, называемыми произведениями растворимости PP . Пользуясь PP , можно рассчитать концентрацию ионов в насыщенном растворе малорастворимого вещества и предсказать, образуется ли осадок при смешивании заданных количеств реагентов. Различные химические реакции, происходящие в растворах электролитов, будут рассмотрены в следующей главе.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ
ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Почему молекулы воды полярны? Для каких веществ вода служит особенно хорошим растворителем?
2. Что называется ионным произведением воды? Почему в выражение для этой константы в явном виде не входит концентрация воды? Исходя из ионного произведения воды рассчитайте концентрацию ионов водорода в чистой воде.
3. Напишите выражения для констант диссоциации следующих кислот: муравьиной, сероводородной, хлорноватистой, угольной, уксусной. Можно ли написать такие выражения для кислот азотной, хлорной, хлороводородной?
4. Рассчитайте pH растворов, в которых молярная концентрация ионов водорода равна: а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; б) $2 \cdot 10^{-13}$ моль/дм³; в) 0,15 моль/дм³; г) $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; д) $5 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. Какова реакция среды в каждом из этих растворов?
5. Предположим, что pH раствора увеличивается на 3 единицы. Как при этом изменяется концентрация гидроксид-ионов?
6. Имеются растворы двух кислот: азотной и уксусной с одинаковыми молярными концентрациями. В каком из растворов величина pH больше?
7. Концентрация ионов водорода в растворе циановодородной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³ равна $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Рассчитайте константу диссоциации этой кислоты.
8. Степень диссоциации некоторой кислоты НА в растворе с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³ равна 0,5. Рассчитайте величину константы диссоциации.
9. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе фосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, принимая во внимание только диссоциацию по первой ступени. Какова концентрация дигидрофосфат-ионов в этом растворе?
10. Вычислите значения pH следующих растворов: а) 0,1 моль/дм³ CH₃COOH; б) 10^{-3} моль/дм³ NaOH; в) 0,25 моль/дм³ NH₄OH; г) 0,5 моль/дм³ NaCl; д) 0,2 моль/дм³ H₂SO₄.
11. В 1 дм³ чистой воды растворили 5 дм³ газообразного хлороводорода, взятого при нормальных условиях. Чему равен pH полученного раствора?
12. В 250 см³ воды при 25°C растворили 1 моль уксусной кислоты. Какова величина pH полученного раствора? Эффектами разбавления можно пренебречь.
13. Как изменится pH раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, если к нему добавить эквивалентное количество кристаллического ацетата натрия? Изменением объема раствора можно пренебречь.
14. На основании расчетных данных постройте график зависимости степени диссоциации уксусной кислоты от концентрации раствора.
15. Какова концентрация цианид-ионов и pH в растворе HCN с молярной концентрацией, равной 1 моль/дм³?

16. Что представляют собой по составу буферные растворы?
17. Вычислите величину pH раствора, полученного смешиванием равных объемов растворов гидроксида аммония с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и раствора хлорида аммония такой же молярной концентрации.
18. Буферная смесь приготовлена смешиванием 50 см^3 раствора уксусной кислоты ($c = 1 \text{ моль/дм}^3$) с 20 см^3 раствора ацетата натрия ($c = 0,2 \text{ моль/дм}^3$). Каково значение pH полученного раствора?
19. Вычислите ПР следующих солей, если известна их растворимость в 100 см^3 воды: MnCO_3 — $0,0065 \text{ г}$, As_2S_3 — $0,0005 \text{ г}$.
20. Пользуясь величинами ПР, вычислите растворимость следующих соединений в моль/дм^3 и в г/дм^3 : а) CaCO_3 ; б) HgS ; в) Ag_2S ; г) $\text{Al}(\text{OH})_3$.
21. Какова растворимость карбоната кальция: а) в воде; б) в растворе карбоната натрия с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$? Как влияет на растворимость труднорастворимой соли введение в раствор одноименных ионов?
22. Вычислите растворимость гидроксида магния в водном растворе при $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 12$. При каких условиях необходимо вести осаждение, чтобы оно было более полным?
23. Смешаны 50 см^3 раствора хлорида натрия, $c = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, и 50 см^3 раствора нитрата серебра, $c = 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$. Выпадет ли осадок?
24. Смешаны 10 см^3 раствора нитрата свинца, $c = 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, и 40 см^3 раствора иодида калия, $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Образуется ли осадок?

Закончив изучение этой главы, вы должны

а) *знать*:

- механизм процесса электролитической диссоциации;
- закономерности диссоциации слабых электролитов;
- величины pH и pOH, применение индикаторов;
- влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов и на растворимость малорастворимых веществ;
- сущность процессов в буферных растворах;
- закономерности образования и растворения осадков,

б) *уметь*:

- производить расчеты pH и pOH в растворах кислот и оснований;
- рассчитывать концентрацию ионов в насыщенных растворах малорастворимых веществ;
- предсказывать возможность образования осадка малорастворимого соединения в заданных условиях.

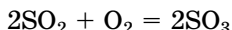
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Сущность любой химической реакции состоит в том, что *исходные вещества* (реагенты) в результате взаимодействия молекул, атомов или ионов превращаются в *продукты реакции*. Исходные вещества и продукты называются *компонентами реакции*. Химические превращения весьма многообразны.

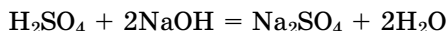
10.1.

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Гомогенными называются реакции, в которых исходные вещества и продукты находятся в одной фазе — газовой или жидкой. Примеры гомогенных реакций:

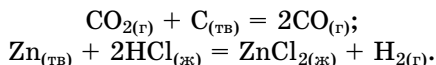


(все вещества находятся в газообразном состоянии);



(все вещества находятся в жидком растворе).

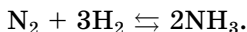
Гетерогенными называются реакции, компоненты которых находятся в разных фазах (газовой, жидкой, твердой). Например:



10.2.

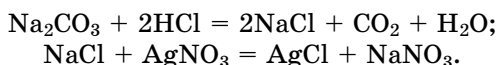
ОБРАТИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Большинство химических реакций являются *обратимыми*, т. е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях, например:



Реакция, протекающая слева направо, — соединение азота с водородом, называется *прямой*. Реакция, протекающая справа налево — разложение аммиака называется *обратной*.

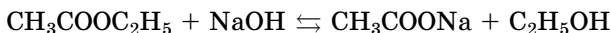
Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется *химическим равновесием*. В равновесной системе присутствуют все компоненты реакции, причем их концентрации при постоянной температуре со временем не изменяются. Некоторые химические реакции являются *практически необратимыми*. В этих случаях одна из реакций — прямая или обратная — протекает в ничтожно малой степени и часто не может быть обнаружена даже с помощью самых чувствительных методов анализа. Примеры практически необратимых реакций:



Случаи, когда реакции практически необратимы, будут рассмотрены в дальнейшем. Любое химическое равновесие можно охарактеризовать количественно с помощью величины, называемой *константой химического равновесия*.

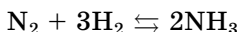
Константа химического равновесия представляет собой дробь, в числителе которой стоит произведение равновесных концентраций (если реакция протекает в растворе) или равновесных парциальных давлений (для реакций в газовой фазе) продуктов реакций, возведенных в степени, показатели которых равны стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе — произведение концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, возведенных в соответствующие степени. В первом случае константу равновесия обозначим K_c , а во втором — K_p .

Например, для реакции омыления сложного эфира



$$K_c = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot c_{\text{NaOH}}}.$$

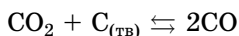
Для процесса синтеза аммиака



$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}.$$

В случае обратимых гетерогенных реакций концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, в величину константы равновесия не входит.

Например:



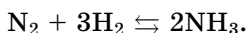
$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

Важно помнить, что константа химического равновесия данной реакции *не зависит от концентрации* (или парциальных давлений) компонентов, а *зависит от температуры*. Поскольку в математическом выражении для константы равновесия в числителе находятся концентрации продуктов реакции, а в знаменателе — концентрации исходных веществ, очевидно, что чем больше величины K_c или K_p , тем больше в равновесной смеси содержится продуктов реакции, т. е. тем полнее протекает прямая реакция.

10.3. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическое равновесие при постоянных условиях (концентрации веществ, температуре, давлении) сохраняется как угодно долго. При изменении хотя бы одного из условий равновесие нарушается. В системе происходят изменения до тех пор, пока вновь не установится состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается принципом Ле Шателье: *внешнее воздействие, нарушающее равновесие в равновесной системе, вызывает в ней изменения, направленные в сторону ослабления этого воздействия*.

Этот принцип был сформулирован в 1884 г. французским химиком Анри Ле Шателье. Рассмотрим применение этого принципа на примере синтеза аммиака:



Влияние изменения концентрации. Предположим, что в систему, находящуюся в состоянии равновесия, введено дополнительное количество азота. В соответствии с принципом Ле Шателье это вызовет смещение равновесия в сторону уменьшения концентрации азота, т. е. в сторону прямой реакции. При этом увеличивается выход аммиака. Наоборот, уменьшение концентрации азота в равновесной системе приведет к смещению равновесия в сторону увеличения концентрации азота, т. е. в сторону

обратной реакции — реакции разложения аммиака на азот и водород.

Влияние изменения температуры. Если равновесие в системе установилось при определенной температуре, то изменение температуры приведет к нарушению равновесия. Чтобы предсказать направление смещения равновесия при изменении температуры, необходимо вспомнить, что большинство химических реакций сопровождаются либо выделением (экзотермические реакции), либо поглощением теплоты (эндотермические реакции). При этом если прямая реакция экзотермична, то обратная сопровождается поглощением тепла и наоборот. В рассматриваемом примере прямой процесс образования аммиака происходит с выделением тепла. В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие будет смещаться в сторону обратной реакции и выход аммиака будет уменьшаться.

Итак, при повышении температуры равновесие всегда смещается в сторону эндотермической реакции. Для тех немногих реакций, которые не сопровождаются тепловыми эффектами, изменение температуры не приводит к нарушению равновесия.

Влияние изменения давления. Изменение внешнего давления приводит к заметному нарушению равновесия лишь в тех случаях, когда в реакции участвуют газообразные вещества. В соответствии с принципом Ле Шателье при увеличении внешнего давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением количества газообразных веществ, т. е. приводит к уменьшению давления в системе. Наоборот, при понижении внешнего давления равновесие смещается в сторону увеличения количества газообразных веществ. В рассматриваемом примере прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ (из трех молей водорода и одного моля азота образуется два моля аммиака). Поэтому увеличение внешнего давления приведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

Таким образом, максимальный выход аммиака может быть получен при увеличении концентрации азота и водорода, уменьшении концентрации образующегося аммиака, при высоком давлении и низкой температуре.

Из сказанного следует, что применение принципа Ле Шателье к обратимым химическим реакциям позволяет управлять химическими процессами, осуществляемыми в лаборатории и в промышленности.

10.4. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В растворах, содержащих кислоты, основания, соли, реагировать могут как ионы, так и недиссоциированные молекулы. Реакции в растворах электролитов могут быть практически необратимыми или обратимыми.

СЛУЧАИ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

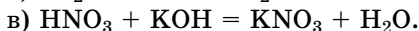
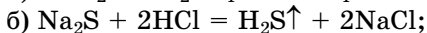
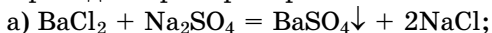
Реакции протекают необратимо в случае образования

а) малорастворимого вещества;

б) летучего вещества;

в) слабого электролита.

Приведем примеры практически необратимых реакций:

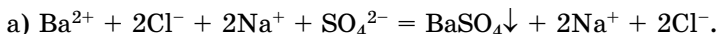


Если малорастворимое, летучее или слабо диссоциирующее вещество находится только в левой части уравнения, то такая реакция практически не происходит.

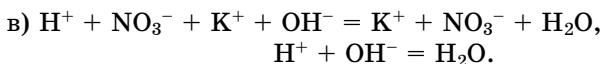
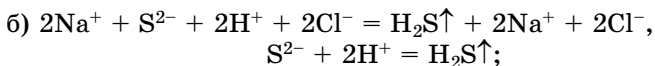
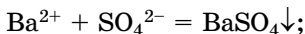
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Сущность реакций в растворах электролитов становится очевидной, если их записывать в виде ионно-молекулярных уравнений. Правило составления таких уравнений состоит в следующем: *все малорастворимые, летучие вещества и слабые электролиты записывают в виде молекул, а сильные, легко растворимые — в виде ионов.*

Составим, воспользовавшись этим правилом, ионно-молекулярные уравнения трех приведенных выше реакций:



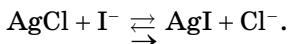
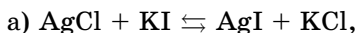
Это полное ионно-молекулярное уравнение. Если теперь сократить ионы, которые в результате реакции остаются неизменными, получим сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



Реакции последнего типа называются *реакциями нейтрализации*.

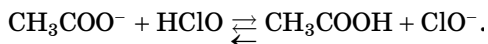
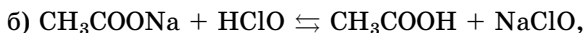
ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Если малорастворимые, летучие или малодиссоциирующие вещества имеются в обеих частях уравнения, то такие реакции являются *обратимыми*. Равновесие бывает смещено в ту сторону, где находится менее растворимое вещество или более слабый электролит. Рассмотрим два примера:



Чтобы выяснить, какая из солей менее растворима, необходимо сравнить их произведения растворимости: $\text{ПРА}_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $\text{ПРА}_{\text{AgI}} = 8,1 \cdot 10^{-17}$.

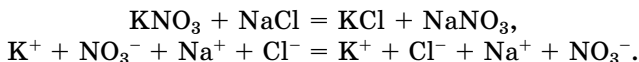
Иодид серебра менее растворим, чем хлорид серебра, следовательно, данное равновесие смещено в сторону прямой реакции.



Чтобы установить, какая из кислот — уксусная или хлорноватистая — является более слабым электролитом, сравним их константы диссоциации: $K_{\text{HClO}} = 2,9 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Более слабый электролит — хлорноватистая кислота, поэтому данное равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Если малорастворимых, летучих и малодиссоциированных веществ нет ни среди продуктов реакции, ни среди исходных веществ, то такие реакции невозможны — компоненты системы находятся в виде ионов. Например:



10.5. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИСЛОТАХ И ОСНОВАНИЯХ

В предыдущей главе, рассматривая процессы диссоциации кислот и оснований, мы пользовались представлениями Аррениуса, согласно которым кислота — это соединение, распадающееся в водном растворе с образованием ионов H^+ , а основание — вещество, при диссоциации которого образуются ионы OH^- . Такие представления, хотя ими часто пользуются, являются упрощенными по следующим причинам.

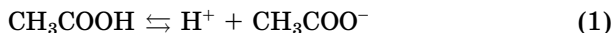
1. Они относятся только к водным растворам, хотя в действительности кислотно-основные свойства веществ проявляются в самых разных растворителях или даже в отсутствие растворителя.

2. Многие вещества не содержат в своем составе гидроксильных групп и тем не менее являются основаниями.

3. В уравнения процессов диссоциации кислот и оснований, которыми мы пользовались выше, не входят молекулы растворителя, поэтому его влияние на способность растворенного вещества к диссоциации остается непонятным.

Следующим шагом в развитии представлений о кислотах и основаниях явилась протолитическая теория Бренстеда–Лоури (1923). Согласно этой теории, кислотами являются вещества, которые могут отщеплять протоны, а основания — это вещества, *присоединяющие протоны*.

С этой точки зрения образующийся в процессе диссоциации уксусной кислоты



ацетат-ион является основанием, так как он способен присоединить протон. Очевидно хлорид-ион, который образуется в результате распада хлороводородной кислоты

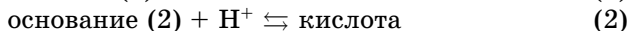


также является основанием, но значительно более слабым, чем ацетат-ион — поэтому хлороводородная кислота является сильным электролитом.

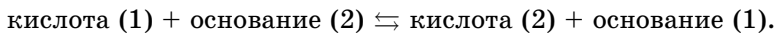
Мы уже знаем, что в водных растворах кислот ионы H^+ , в результате донорно-акцепторного взаимодействия присоединяются к молекулам воды, образуя ионы гидроксония:



В этом процессе вода является основанием. В каждом из приведенных примеров имеются кислота и основание, которые называются *сопряженными* (CH_3COOH и CH_3COO^- , HCl и Cl^- , H_3O^+ и H_2O). Рассмотрим в общем виде процесс нейтрализации кислоты (1) основанием (2):

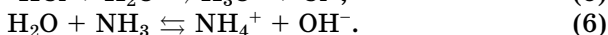
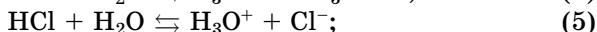
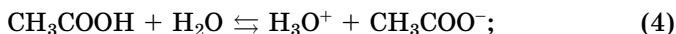


Суммарно:



Таким образом, в процессе нейтрализации два основания конкурируют за обладание протонами.

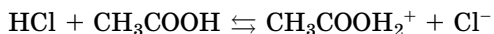
Положение таких равновесий зависит от относительной способности рассматриваемых кислот отдавать протоны и относительной способности оснований их акцептировать. Рассмотрим несколько примеров:



Прежде всего отметим, что уравнения (4) и (5) представляют собой процессы диссоциации уксусной и хлороводородной кислот, но в отличие от уравнений (1) и (2) в них отражена роль растворителя — воды.

Равновесие (4) смещено влево, так как вода является более слабым основанием, чем ацетат-ион, а уксусная кислота более слабая, чем ион гидроксония. В равновесии (5) ситуация противоположная: ион гидроксония — более слабая кислота, чем хлороводородная, а хлорид-ион является более слабым основанием, чем вода — это равновесие смещено вправо. Равновесие (6) смещено влево, так как вода диссоциирует в меньшей степени, чем ион аммония, а способность присоединять протоны у молекул аммиака выражена слабее, чем у гидроксид-ионов. Из уравнения (6) становится понятным, почему аммиак, в молекуле которого нет гидроксильных групп, в водных растворах является основанием. Обратим внимание на то, что в процессах (4) и (5) вода выступает в роли основания, а в процессе (6) — в качестве кислоты, т. е. является амфотерным соединением.

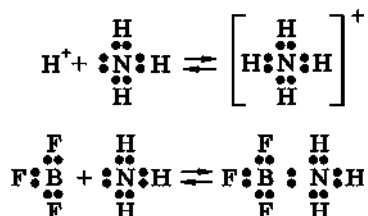
В предыдущей главе мы отнесли кислоты HCl , HBr , HClO_4 , HNO_3 к сильным электролитам, а уксусную кислоту и аммиак — к слабым. Это справедливо для водных растворов. Из протолитической теории следует, что сила кислот и оснований зависит от природы растворителя. Так, если в качестве растворителя хлороводорода вместо воды взять безводную уксусную кислоту, которая является значительно более слабым основанием, чем вода, то равновесие



не будет полностью смещено вправо, т. е. хлороводородная кислота будет слабой.

Наоборот, если уксусную кислоту растворить не в воде, а в жидком аммиаке, который является более сильным основанием, чем вода, диссоциация уксусной кислоты существенно увеличится.

Почти одновременно с протолитической теорией Дж. Льюис предложил *электронную теорию кислот и оснований*. Согласно этой теории основания — это соединения, имеющие неподеленные электронные пары и способные их обобществлять с другими молекулами или ионами, а кислоты — вещества, способные акцептировать электронные пары. Если теория Бренстеда–Лоури рассматривает нейтрализацию как процесс передачи протона от кислоты к основанию, то в соответствии с электронной теорией при нейтрализации происходит перенос электронной пары, т. е. донорно-акцепторное взаимодействие (см. главу 5). По Льюису, кислотами являются H^+ , Al^{3+} , BF_3 и т. д., а основаниями — NH_3 , Cl^- , H_2O и т. д. Примерами процессов нейтрализации могут быть:



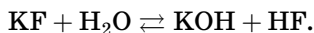
С многочисленными примерами такого взаимодействия мы встретимся при изучении координационных соединений.

10.6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

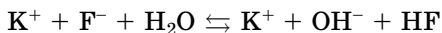
Мы уже знаем, что при растворении солей в воде происходит процесс гидратации. Во многих случаях образующиеся катионы и анионы взаимодействуют с водой с образованием кислот, оснований и других солей. Такое химическое взаимодействие солей с водой называется *гидролизом*. В результате гидролиза реакция среды в растворе может изменяться, раствор становится кислым или щелочным. Характер процесса гидролиза зависит от природы кислоты и основания, от которых образована соль. Рассмотрим возможные случаи гидролиза.

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой (KF , NaClO , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.)

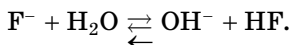
Пример 1. Соль одноосновной кислоты:



Пользуясь правилом составления ионно-молекулярных уравнений, запишем



или

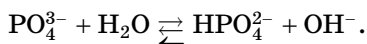


В обеих частях уравнения имеются малодиссоциированные вещества, но вода является гораздо более слабым электролитом, чем фтороводородная кислота. Поэтому равновесие смещено в сторону обратной реакции, значит гидролиз протекает в незначительной степени. Из уравнения видно, что $c_{\text{OH}^-} > c_{\text{H}^+}$, т. е. реакция среды щелочная.

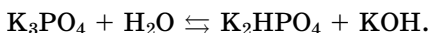
Вывод: в результате гидролиза соли, образованной сильным однокислотным основанием и слабой одноосновной кислотой, образуются основание и кислота, реакция среды щелочная.

Пример 2. Соль многоосновной кислоты.

В качестве примера рассмотрим гидролиз фосфата калия. По аналогии с предыдущим примером напомним ионно-молекулярное уравнение реакции гидролиза фосфата калия, учитывая, что анион взаимодействует *только с одной молекулой воды*:



Так же как в предыдущем случае, вода является более слабым электролитом, чем анион HPO_4^{2-} , — равновесие смещено в сторону обратной реакции. Напишем теперь молекулярное уравнение гидролиза:



Вывод: в результате гидролиза соли, образованной сильным однокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой, образуются основание и кислая соль.

Равновесие гидролиза, как любое химическое равновесие, можно охарактеризовать величиной константы равновесия. Эта величина называется *константой гидролиза* K_r . Запишем выражение для константы гидролиза фторида калия:

$$K_{r(\text{KF})} = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HF}}}{c_{\text{F}^-}}.$$

Поскольку вода содержится в системе в большом избытке, величину $c_{\text{H}_2\text{O}}$ можно считать постоянной, равной 55 моль/дм³ (см. 9.6), и включить в величину K_r . Величину константы гидролиза можно выразить через ионное произведение воды

$$K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

и константу диссоциации фтороводородной кислоты

$$K_{\text{HF}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{F}^-}}{c_{\text{HF}}}.$$

Разделив K_w на K_{HF} , получим константу гидролиза

$$K_{\text{г(KF)}} = \frac{K_w}{K_{\text{HF}}}.$$

Таким образом, зная константу диссоциации слабой кислоты, можно рассчитать константу гидролиза соли. Кроме константы гидролиза $K_{\text{г}}$ для расчетов пользуются величиной степени гидролиза.

Степень гидролиза — это отношение количества соли, подвергшейся гидролизу, к общему количеству растворенной соли.

Константа гидролиза $K_{\text{г}}$ и степень гидролиза связаны между собой выражением, аналогичным закону разбавления Оствальда (см. 9.4):

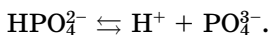
$$K_{\text{г}} = c \cdot \alpha_{\text{г}}^2$$

или

$$\alpha_{\text{г}} = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{c}}.$$

Из этой формулы видно, что степень гидролиза увеличивается при разбавлении раствора. Степень гидролиза увеличивается также при повышении температуры.

Из ионно-молекулярного уравнения реакции гидролиза как будто следует, что реакция среды в растворе фосфата калия должна быть щелочной (ионы OH^- свободны, а ионы H^+ связаны). Однако необходимо помнить, что ион HPO_4^{2-} в растворе диссоциирует (третья ступень диссоциации фосфорной кислоты) как кислота:



Очевидно, реакция среды в растворе зависит от того, что преобладает — гидролиз или кислотная диссоциация аниона. Запишем выражение константы гидролиза фосфата натрия:

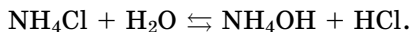
$$K_{\text{г}} = \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{PO}_4^{3-}}}.$$

Подобно тому как это было сделано в предыдущем примере, выразим константу гидролиза через ионное произведение воды и константу диссоциации фосфорной кислоты. Нетрудно вывести, что для расчета константы гидролиза фосфата натрия необходимо взять *третью константу диссоциации кислоты*:

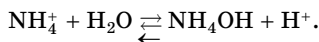
$$K_{\text{г}(\text{Na}_3\text{PO}_4)} = \frac{K_w}{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{\text{III}}}.$$

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , AgNO_3 , CuSO_4 , AlCl_3 и др.).

Пример 1. Соль однокислотного основания:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Поскольку вода диссоциирует в значительно меньшей степени, чем гидроксид аммония, это равновесие смещено в сторону обратной реакции, следовательно, гидролиз протекает в незначительной степени. Из уравнения видно, что $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$, значит, реакция среды кислая.

Вывод: при гидролизе соли, образованной слабым однокислотным основанием и сильной кислотой, образуются кислота и основание, реакция среды кислая.

Константа гидролиза хлорида аммония:

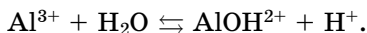
$$K_{\text{r}(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4^+}}.$$

Так же как в первом случае, константа гидролиза может быть выражена через ионное произведение воды и константу диссоциации слабого электролита:

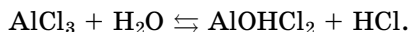
$$K_{\text{r}(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{K_w}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

Пример 2. Соль слабого многокислотного основания.

Рассмотрим гидролиз хлорида алюминия. Принимая во внимание, что катион Al^{3+} взаимодействует, главным образом, с одной молекулой воды, напомним ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Как и в рассмотренных примерах, это равновесие смещено в сторону обратной реакции — степень гидролиза невелика. В молекулярной форме уравнение гидролиза:



Вывод: в результате гидролиза соли, образованной слабым многокислотным основанием и сильной кислотой, образуются кислота и основная соль.

Константа гидролиза хлорида алюминия:

$$K_{\text{г(AlCl}_3)} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{AlOH}^{2+}}}{c_{\text{Al}^{3+}}}.$$

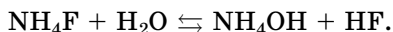
Для того чтобы рассчитать константу гидролиза хлорида алюминия, необходимо знать *третью* константу диссоциации гидроксида алюминия:

$$K_{\text{г(AlCl}_3)} = \frac{K_w}{K_{\text{Al(OH)}_3}'''}$$

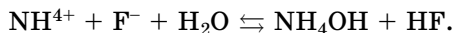
Для того чтобы сделать вывод о реакции среды в таком растворе, необходимо помнить, что помимо гидролиза, который должен приводить к подкислению раствора, имеет место диссоциация основания AlOH^{2+} . Реакция среды зависит от того, какой процесс протекает в большей степени.

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.

Пример 1. Соль одноокислотного основания и одноосновной кислоты:



Ионно-молекулярное уравнение:



Этот случай отличается от двух предыдущих тем, что в правой части уравнения здесь находятся два слабых электролита. Поэтому в данном случае гидролиз протекает в значительной степени. Из ионно-молекулярного уравнения как будто следует, что ионы H^+ и OH^- находятся в связанном состоянии и реакция среды должна быть нейтральной. Однако следует учитывать, что слабые электролиты в некоторой степени диссоциируют на ионы. Для того чтобы предсказать, какой будет реакция среды, необходимо сравнить константы диссоциации кислоты и основания: $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{HF}} = 6,7 \cdot 10^{-4}$.

Отсюда следует, что реакция среды будет слабокислой. Константа гидролиза фторида аммония:

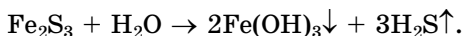
$$K_{\text{г(NH}_4\text{F)}} = \frac{c_{\text{HF}} \cdot c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{F}^-}}.$$

Для того чтобы рассчитать константу гидролиза такой соли, необходимо знать константы диссоциации кислоты и основания.

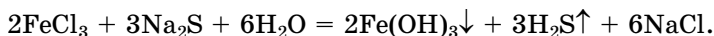
$$K_{\text{г(NH}_4\text{F)}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{HF}}}.$$

Пример 2. Соль многокислотного основания и многоосновной кислоты (Fe_2S_3 , Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$).

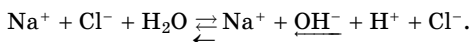
Это особые случаи гидролиза, когда разложение солей под действием воды *происходит полностью*.



Полное смещение равновесия в сторону прямой реакции связано с тем, что продукты реакции не только слабые электролиты: один из них выпадает в осадок, а другой является летучим веществом. Указанные соли поэтому не могут существовать в присутствии воды. Так, при сливании водных растворов хлорида железа (III) и сульфида натрия протекает реакция:



4. Соль образована сильным основанием и сильной кислотой. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза хлорида натрия:



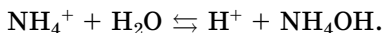
В данном случае имеется лишь один слабый электролит в левой части уравнения. Следовательно, равновесие полностью смещено в сторону обратной реакции. Другими словами гидролиз в этом случае не протекает.

Вывод: соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (NaNO_3 , K_2SO_4 , NaClO_4 и др.) гидролизу не подвергаются. Реакция среды в растворах нейтральная.

Примеры расчетов, связанных с процессом гидролиза.

Пример 1. Степень гидролиза нитрата аммония в растворе с молярной концентрацией, равной $0,001$ моль/дм³, равна $7,5 \cdot 10^{-4}$. Рассчитать pH.

Запишем ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



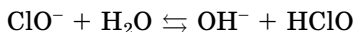
Из уравнения следует, что при гидролизе 1 моля NH_4^+ получается 1 моль H^+ . Поскольку степень гидролиза — это доля подвергшихся гидролизу ионов NH_4^+ от их общей концентрации $0,001$ моль/дм³, концентрация гидролизующихся ионов аммония равна

$$c_{\text{гидр}} = c \cdot \alpha_{\text{г}} = 0,001 \cdot 7,5 \cdot 10^{-4} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3 = c_{\text{H}^+};$$

$$\text{pH} = -\lg (7,5 \cdot 10^{-7}) = 6,13.$$

Пример 2. Рассчитать pH раствора гипохлорита натрия $c = 10^{-2}$ моль/дм³, если степень гидролиза этой соли равна $0,01$.

Из уравнения гидролиза



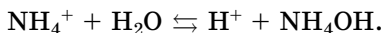
следует, что каждый ион ClO^- при гидролизе дает 1 ион OH^- .

$$c_{\text{гидр}} = c \cdot \alpha_{\Gamma} = 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 = c_{\text{OH}^-};$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-4} = 4;$$

$$\text{pH} = 14 - 4 = 10.$$

Пример 3. Рассчитать pH раствора хлорида аммония с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/дм³.



Константа гидролиза:

$$K_{\Gamma(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4^+}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

По таблице находим константу диссоциации $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и рассчитываем

$$K_{\Gamma(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}.$$

Из уравнения гидролиза следует, что $c_{\text{H}^+} = c_{\text{NH}_4\text{OH}}$. Тогда

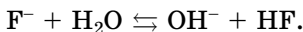
$$K_{\Gamma(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{NH}_4^+}}.$$

Отсюда

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_{\text{NH}_4^+}} = 5,55 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 5,27 \cdot 10^{-6}.$$

$$\text{pH} = -(\lg 5,27 \cdot 10^{-6}) = 5,28.$$

Пример 4. Рассчитать pH раствора фторида калия с молярной концентрацией, равной 0,02 моль/дм³.



$$K_{\Gamma} = \frac{(c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HF}})}{c_{\text{F}^-}} = \frac{c_{\text{OH}^-}^2}{c_{\text{F}^-}};$$

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_{\text{F}^-}}$$

По таблице $K_{\text{HF}} = 6,7 \cdot 10^{-4}$. Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{6,7 \cdot 10^{-4}} = 1,49 \cdot 10^{-11}.$$

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_{\text{F}^-}} = \sqrt{1,49 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot 10^{-2}};$$

$$\text{pOH} = -\lg(5,46 \cdot 10^{-7}) = 6,26;$$

$$\text{pH} = 14 - 6,26 = 7,74.$$

Особенность всех рассмотренных реакций состоит в том, что при их протекании не изменяется заряд частиц, реагирующие вещества только обмениваются ионами. Такие реакции называются *реакциями обмена*.

10.7. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Под *степенью окисления* (окислительным числом) понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что все связи в молекуле являются ионными, т. е. электроны полностью переходят от частиц с меньшей электроотрицательностью к частицам с большей электроотрицательностью.

Степень окисления принято указывать арабской цифрой над символом элемента со знаком «+» или «-» перед цифрой. Например, если бы связь в молекуле HCl была ионной, водород и хлор были бы ионами с зарядами +1 и -1, следовательно, $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$. В молекуле серной кислоты, если бы она состояла из ионов, сера была бы ионом с зарядом +6, значит $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$.

Для того чтобы рассчитать степень окисления любой частицы, необходимо пользоваться следующими правилами.

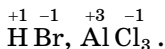
1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю: F_2^0 , O_3^0 и т. д.

2. Степень окисления +1 во всех соединениях имеют щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs и водород, за исключением гидридов активных металлов, где степень окисления водорода равна -1, например, $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2$.

3. Степень окисления +2 во всех соединениях имеют металлы, расположенные в II А группе периодической системы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

4. Алюминий во всех соединениях имеет степень окисления, равную +3.

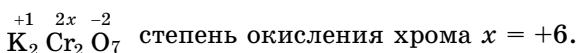
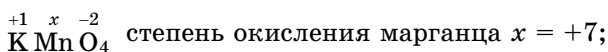
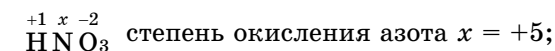
5. Степень окисления -1 имеют неметаллы, расположенные в VII А группе F, Cl, Br, I в бескислородных кислотах и их солях:



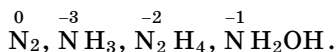
6. Кислород имеет степень окисления -2 во всех соединениях, кроме пероксидов $\left(\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{-1}{\text{O}}_2, \overset{+2}{\text{Ba}} \overset{-1}{\text{O}}_2 \right)$ и фторида кислорода $\overset{+2}{\text{O}} \overset{-1}{\text{F}}_2$.

7. Алгебраическая сумма степеней окисления всех частиц в молекуле равна нулю, а в ионе заряду иона.

Руководствуясь этими правилами, можно рассчитать степень окисления любой частицы. Например,



Не следует путать понятия «валентность» и «окислительное число». Так, в N_2 , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH валентность (ковалентность) азота равна трем, так как азот образует три ковалентных связи, а степень окисления различна:

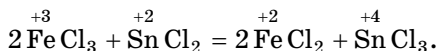


ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химические реакции можно разделить на две группы. К первой группе относятся все реакции, в ходе которых степень окисления частиц не изменяется. К ним относятся рассмотренные до сих пор реакции обмена.

Вторую группу составляют *окислительно-восстановительные* реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления частиц, что связано со смещением или полным переходом электронов от одних частиц к другим.

Окислительно-восстановительные реакции протекают в растворах, в газовой и твердой фазах. Рассмотрим в качестве примера реакцию



Степень окисления железа уменьшается, а степень окисления олова увеличивается. Значит, в ходе реакции происходит перенос электронов от олова к железу.

Вещество, которое отдает электроны, называется *восстановителем*, а вещество принимающее — *окислителем*. Процесс отдачи электронов называется *окислением*, а присоединение электронов — *восстановлением*.

В любой окислительно-восстановительной реакции есть восстановитель и окислитель, причем *восстановитель окисляется*, а *окислитель — восстанавливается*. В рассмотренной реакции Fe^{+3} является окислителем, а Sn^{+2} — восстановителем.

ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

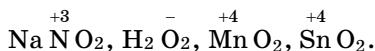
Итак, *при окислительно-восстановительной реакции степень окисления восстановителя увеличивается, а окислителя — уменьшается*. Окислителями могут быть следующие элементы:

- неметаллы в свободном состоянии;
- неметаллы и металлы в высшей степени окисления: S^{+6} , Cl^{+7} , N^{+5} , Mn^{+7} , Cr^{+6} , Fe^{+3} .

В качестве восстановителя могут выступать следующие элементы:

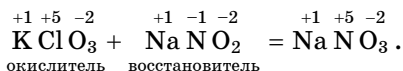
- металлы и водород в свободном состоянии;
- металлы и неметаллы в низшей степени окисления: Fe^{+2} , Cr^{+2} , Sn^{+2} , Cl^- , S^{-2} , N^{-3} .

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*: по отношению к окислителям они являются восстановителями, а по отношению к восстановителям — окислителями. Примеры таких веществ:

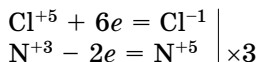


СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ

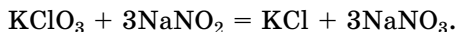
Возьмем в качестве примера реакцию



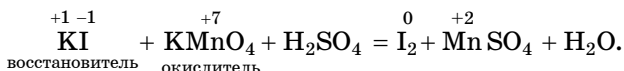
Найдем окислитель и восстановитель, для этого вычислим степень окисления всех частиц. Степень окисления хлора уменьшается, а азота увеличивается. Следовательно, KClO_3 — окислитель, а NaNO_2 — восстановитель. Подбор коэффициентов можно осуществить *методом электронного баланса*. Основной принцип состоит в том, что *число электронов, принятых окислителем, должно быть равно количеству электронов, отданных восстановителем*. Составляем схемы процессов восстановления и окисления:



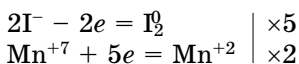
Для того чтобы уравнивать число принятых и отданных электронов, необходимо вторую строку умножить на 3. Следовательно, в уравнении реакции перед NaNO_2 и NaNO_3 должны стоять коэффициенты 3.



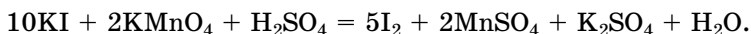
Рассмотрим более сложную реакцию окисления иодида калия перманганатом калия в кислой среде:



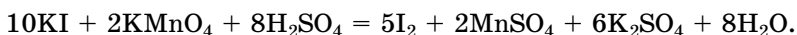
Подсчитываем степени окисления, находим окислитель и восстановитель. Составляем электронные схемы процессов:



Наименьшее общее кратное чисел 5 и 2 составляет 10. Умножаем первую строчку на 5, а вторую — на 2. Таким образом, мы получили основные коэффициенты.



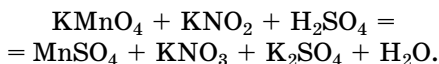
Теперь находим остальные коэффициенты. Необходимо помнить, что количество атомов водорода и кислорода уравнивается в последнюю очередь. Для определения количества K_2SO_4 подсчитываем число атомов калия в левой части уравнения, оно равно 12. Значит перед K_2SO_4 должен стоять коэффициент 6. Теперь по количеству сульфат-ионов в правой части уравнения находим коэффициент перед H_2SO_4 — он равен 8. Наконец, по числу атомов водорода в левой части уравнения находим, что перед H_2O должен стоять коэффициент 8. Получаем



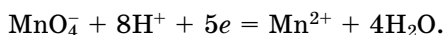
Убедиться в том, что уравнение составлено верно, можно, подсчитав число атомов кислорода в обеих частях уравнения.

Большинство окислительно-восстановительных реакций протекают в водных растворах. В таких случаях в реакциях принимают участие не только окислитель и восстановитель, но частицы среды: молекулы воды, H^+ и OH^- -ионы. Более правильным для таких реакций является применение *электронно-ионных уравнений*. Рассмотрим в качестве примеров взаимодействие нитрита калия с перманганатом калия в кислой и щелочной среде.

Пример 1. Реакция среды кислая.



Окислителем в данной реакции является перманганат ион MnO_4^- , который в результате восстановления превращается в ион Mn^{2+} . Поскольку реакция среды кислая, в процессе участвуют молекулы воды и ионы H^+ .

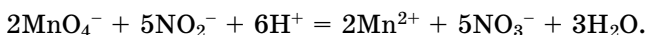


Чтобы связать один атом кислорода, необходимо два иона H^+ , следовательно, каждый ион MnO_4^- реагирует с восемью H^+ -ионами. Чтобы найти число электронов, которые присоединяет ион окислителя, нет необходимости рассчитывать степени окисления — достаточно уравнивать заряды в обеих частях уравнения.

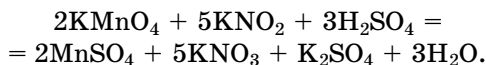
Восстановитель NO_2^- в результате реакции превращается в NO_3^- . Присоединение к атому азота третьего атома кислорода происходит за счет одной молекулы воды:



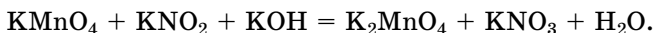
Чтобы уравнивать число принятых и отданных электронов, необходимо первое уравнение умножить на 2, а второе — на 5. После суммирования получим



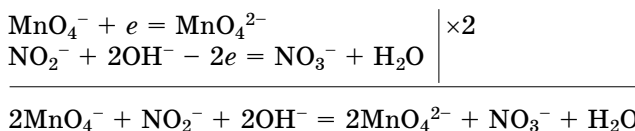
Тогда молекулярное уравнение реакции:



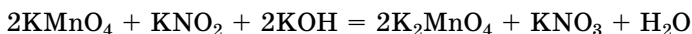
Пример 2. Реакция среды щелочная.



В реакции участвуют молекулы H_2O и OH^- -ионы.



В молекулярной форме:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе мы рассмотрели различные типы химических реакций, которые могут быть классифицированы по разным принципам. Прежде всего, реакции могут быть необратимыми и обратимыми. Реакции первого типа бывают в тех случаях, когда в правой или левой части химического уравнения присутствует летучее, малорастворимое или малодиссоциирующее вещество. В остальных случаях в системе устанавливается состояние равновесия. От положения равновесия, т. е. от соотношения равновесных концентраций компонентов зависит выход нужного продукта реакции. Принцип Ле Шателье позволяет выбирать условия (концентрации реагентов, температура, давление), обеспечивающие получение наибольшего выхода продукта.

В зависимости от физического состояния реагентов реакции могут быть гомогенными и гетерогенными. В гетерогенных системах реакции протекают на поверхности раздела фаз и скорость реакции повышается с увеличением поверхности, т. е. при измельчении твердого вещества.

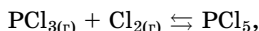
Все химические реакции можно разделить еще на два вида: реакции обмена и окислительно-восстановительные. Реакции обмена не сопровождаются переносом электронов. Для их описания пользуются ионно-молекулярными уравнениями, с правилами составления которых мы познакомились. К обменным реакциям относятся процессы, сопровождающиеся образованием осадка, газа или слабого электролита. К ним относятся также процессы гидролиза солей, характер которых зависит от природы кислоты и основания, от которых образована соль. Мы теперь знаем, что процессы диссоциации электролитов — это также химические реакции соответствующих молекул или ионов с молекулами растворителя и что степень диссоциации существенно зависит от природы растворителя.

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются переносом электронов. В любой реакции этого типа участвует окислитель — вещество, принимающее электроны, и восстановитель, который их отдает. Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления восстановителя, а при восстановлении происходит уменьшение степени окисления окислителя. Принцип подбора коэффициентов основан на том, что число электронов, принятых окислителем, должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем.

После того как мы достаточно подробно рассмотрели различные типы химических реакций, переходим к изучению основных закономерностей их протекания.

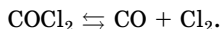
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Укажите, какие из следующих реакций являются гомогенными, а какие гетерогенными: а) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$; б) $\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{3(\text{г})}$; в) $2\text{NO}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$; г) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2$. Для каждой реакции напишите выражение константы равновесия.
2. Вычислите K_c для реакции



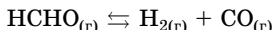
если при равновесии парциальные давления равны 0,2 атм для PCl_3 ; 0,1 атм для Cl_2 и 1,2 атм для PCl_5 . В каких единицах выражается эта константа?

3. Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций: а) $\text{P}_{4(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = \text{P}_4\text{O}_{6(\text{г})}$; б) $2\text{Mg}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{MgO}_{(\text{тв})}$. Укажите, в каких единицах выражаются эти константы.
4. В сосуд объемом 1 дм³ поместили 3 моля NO_2 , после чего там установилось равновесие $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$, константа которого $K_p = 7,15$. Какое количество NO_2 находится в равновесной системе?
5. При определенной температуре 2 моля COCl_2 в сосуде объемом 1 дм³ диссоциировали на 50% с образованием CO и Cl_2 по реакции



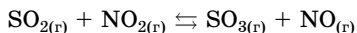
Сколько COCl_2 следует поместить в сосуд объемом 1 дм³, чтобы при той же температуре продиссоциировало 25% всего количества COCl_2 ?

6. В сосуд поместили 1 моль/дм³ HCHO и нагревали до установления равновесия:



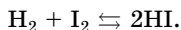
В момент равновесия в сосуде содержалось 0,20 моль/дм³ водорода. Вычислите константу равновесия.

7. Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при некоторой температуре равна 4,0. В исходной системе присутствовали только CO и H_2 , причем концентрация каждого из газов составляла 1 моль/дм³. Вычислите равновесную концентрацию водорода.
8. Установлено, что равновесная смесь



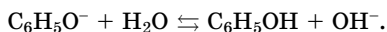
содержит 0,6 моля SO_2 ; 0,2 моля NO_2 ; 0,8 моля SO_3 ; 0,3 моля NO в 1 дм³. Сколько молей NO_2 на 1 дм³ объема следует добавить в сосуд, чтобы концентрация NO увеличилась до 0,5 моль/дм³?

9. При 200°C водяной пар на 1% разлагается на водород и кислород. Вычислите K_p этой реакции, считая, что исходная концентрация водяного пара равна 1 моль/дм³.
10. В сосуде объемом 1 дм³ при равновесии содержится 0,1 моля H_2 ; 0,2 моля I_2 и 0,6 моля HI . Вычислите константу равновесия реакции



Введем в сосуд дополнительно 1 моль H_2 . Чему окажется равной концентрация HI ?

11. Реакция окисления сернистого газа $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ является эндотермической. Укажите, как изменится равновесная концентрация SO_3 , если после того как установилось равновесие: а) повысить температуру; б) сжать систему до меньшего объема; в) ввести в систему дополнительное количество O_2 ?
12. Укажите, как повлияет повышение давления на состояние равновесия в следующих системах: а) $\text{O}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{O}_{3(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})}$; б) $3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(\text{r})}$; в) $2\text{Pb}_{(\text{тв})} + 2\text{O}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(\text{тв})} + 2\text{O}_{2(\text{r})}$; г) $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$.
13. Как повлияет нагревание на следующие равновесия:
а) $2\text{NH}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$ прямая реакция эндотермична;
б) $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(\text{r})}$ прямая реакция экзотермична;
в) $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{S}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(\text{r})}$ прямая реакция экзотермична?
14. Составьте ионно-молекулярные уравнения следующих реакций обмена: а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightleftharpoons \text{PbI}_2 + 2\text{KNO}_3$; в) $\text{HClO} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{NaF} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{HF}$; д) $\text{AgBr} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{KBr}$; е) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaNO}_3$. Укажите, в какую сторону смещено каждое из указанных равновесий.
15. Составьте молекулярные уравнения реакции, отвечающие следующим ионно-молекулярным уравнениям: а) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4$; б) $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$; в) $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$; г) $\text{HF} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{F}^-$; д) $\text{AgCl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{Cl}^-$.
16. Рассчитайте величину pH 0,2 моль/дм³ раствора хлорида аммония.
17. Чему равен pH водного раствора ацетата натрия с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³?
18. При растворении в 1 дм³ воды 0,1 моля гипобромита натрия NaBrO получается раствор с pH = 10,85. Составьте уравнение реакции гидролиза, рассчитайте значения константы гидролиза и константы диссоциации бромноватистой кислоты.
19. Фенолят-ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ является анионом слабой кислоты — фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Этот ион гидролизуется по уравнению



Раствор фенолята натрия с концентрацией 0,01 моль/дм³ имеет pH = 11,0. Рассчитайте константу гидролиза соли и константу диссоциации фенола.

20. Раствор нитрита натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³ имеет pH = 8,15. Рассчитайте константу гидролиза соли и константу диссоциации азотистой кислоты.
21. Константа диссоциации бензойной кислоты при 25°C равна $6,3 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте величину константы гидролиза и pH в растворе $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ с концентрацией 0,01 моль/дм³.
22. Рассчитайте константу гидролиза ацетата метиламмония $\text{CH}_3\text{COONH}_3\text{CH}_3$. Какую реакцию среды должен иметь раствор этой соли?
23. Является ли вещество, отдающее свои электроны, в некоторой реакции окислителем или восстановителем? Окисляется оно или восстанавливается? Увеличивается или уменьшается его степень окисления?

24. Какова степень окисления азота в каждой из следующих частиц: NH_3 , N_2H_4 , NO , NO_2 , NO_2^- , NO_3^- , N_2O_5 ?
25. Укажите степень окисления атомов в следующих веществах: а) хлорид бария; б) иод; в) этан; г) диоксид олова; д) хлорная кислота; е) золото; ж) цианид-ион; з) гидроксид магния; и) сернистая кислота; к) теллуровая кислота; л) оксид азота (I); м) хлорноватистая кислота.
26. Составьте уравнения следующих реакций электронно-ионным методом:
- а) $\text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}$;
г) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
д) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
е) $\text{PbO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
ж) $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
з) $\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Закончив изучение главы 10, вы должны

а) *знать*:

- понятия «гомогенные реакции» и «гетерогенные реакции»;
- условия, при которых реакции необратимы;
- понятие о химическом равновесии;
- принцип Ле Шателье;
- правила составления ионно-молекулярных уравнений;
- различные случаи гидролиза;
- теории кислот и оснований;
- понятия «окислитель», «восстановитель», «окисление», «восстановление»;
- правила составления уравнений окислительно-восстановительных реакций,

б) *уметь*:

- предсказывать направление смещения равновесия при изменении внешних условий;
- составлять ионно-молекулярные уравнения реакций обмена;
- рассчитывать константы гидролиза солей и pH их растворов;
- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

11.1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Мы познакомились с типами химических реакций и правилами составления химических уравнений. Составив химическое уравнение, можно рассчитать количество продуктов реакции, которые образуются при условии *полного превращения* исходных веществ. Однако многие реакции не протекают до конца, а некоторые вообще невозможны при данных условиях.

Слово *термодинамика* происходит от греческих слов «термос» (теплота) и «динамос» (сила, движение). Термодинамика изучает различные формы энергии и их взаимные превращения, возможности превращения энергии в полезную работу. Термодинамика занимается исследованием энергии и работы *в макроскопических системах*. Это означает, что она рассматривает общие свойства системы в целом, например, давление, объем, температуру, и не интересуется поведением отдельных частиц (молекул, атомов, электронов), структурой вещества и механизмом различных превращений.

Применение различных законов термодинамики к химическим и физико-химическим процессам является предметом *химической термодинамики*. Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и способность химических систем совершать полезную работу. Знание закономерностей химической термодинамики позволяет сделать следующее:

- предсказать, возможно ли в принципе химическое взаимодействие между данными веществами при определенных условиях;
- предсказать, до какой степени может протекать реакция прежде, чем установится химическое равновесие при данных условиях;

- выбрать оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие получение максимального выхода нужного продукта;
- рассчитать количество энергии, которое выделится при проведении реакции или которое необходимо затратить для ее осуществления.

Итак, знание законов химической термодинамики позволяет решать без эксперимента многие практические задачи, возникающие в производственной и научно-исследовательской работе.

Прежде чем переходить к рассмотрению химической термодинамики, остановимся на основных термодинамических понятиях.

11.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

СИСТЕМА И ЕЕ ОКРУЖЕНИЕ

Системой называется тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды. Выбор системы является условным и зависит от того, что является предметом исследования. Например, если в стакане находится раствор, в котором происходит химическая реакция, то при исследовании этой реакции в качестве системы будем рассматривать только раствор. Если нас интересует процесс испарения раствора, то система будет состоять из раствора и пара над ним. Возможен и такой случай, когда исследуют адсорбцию каких-то частиц из раствора на стенках стакана — тогда исследуется система, включающая раствор и стакан. Остальная часть материального мира, находящаяся за пределами выбранной системы, называется ее *окружением* или *окружающей средой*.

Системы можно классифицировать по разным признакам. Так, раствор, находящийся в химическом стакане, представляет собой *открытую систему*, так как она может обмениваться с окружающей средой и веществом и энергией. Система, которая не может обмениваться с окружением ни веществом, ни энергией, называется *изолированной*. Конечно, полностью изолировать систему от окружающей среды невозможно, но само понятие изолированной системы имеет в термодинамике большое значение. Промежуточный случай — это *закрытая система*, которая может обмениваться с окружением энергией, но обмен веществом невозможен (например, газ, находящийся в металлическом баллоне).

Система называется *гетерогенной*, если она состоит из различных частей, разграниченных поверхностью раздела. Система, в которой нет поверхности раздела, называется *гомогенной*.

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризуют ее *состояние*. Изменение каких-нибудь свойств системы означает изменение ее состояния. Величины, которые характеризуют состояние системы и могут быть непосредственно измерены, называются *термодинамическими параметрами состояния*. Основными параметрами состояния являются давление P , объем V , температура T , концентрация c .

Математическое уравнение, которое связывает параметры состояния, называется *уравнением состояния*. Как мы знаем, для идеального газа параметры состояния связаны уравнением $PV = RT$. Кроме параметров состояния в термодинамике широко используются величины, называемые *термодинамическими функциями*. Это переменные величины, которые не могут быть непосредственно измерены и зависят от параметров состояния. К термодинамическим функциям относятся внутренняя энергия U , теплота Q , механическая работа A , энтальпия H , энтропия S и др. Термодинамические функции бывают двух видов: *функции состояния* и *функции процесса*. К функциям состояния относятся такие, изменения которых не зависят от пути и способа проведения процесса, а зависят только от начального и конечного состояний системы. Так, например, функцией состояния является внутренняя энергия системы U . Это означает, что если в начальном состоянии системы ее внутренняя энергия равна U_1 , а в конечном U_2 , то изменение $\Delta U = U_2 - U_1$ не зависит от того, как осуществляется процесс. В противоположность функциям состояния изменение функций процесса зависит от того, при каких условиях и каким путем протекал процесс. К функциям процесса относятся теплота Q и механическая работа A .

ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Энергия (термин греческого происхождения) — это мера способности системы совершать работу. Единицей измерения энергии (и работы) в СИ является джоуль (Дж). В химической термодинамике одну из важных величин представляет *внутренняя энергия U* системы.

Внутренняя энергия включает энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию взаимодействия между атомами, энергию внутримолекулярного колебательного движения атомов, энергию вращательного движения электронов в атомах, энергию, заключенную в ядрах, и т. д.

Помимо внутренней энергии полная энергия системы включает *кинетическую* и *потенциальную* энергию системы в целом. Кинетическая энергия связана с движением тела. Она зависит от его массы m и скорости V и равна $1/2mV^2$. Потенциальная энергия — это энергия положения системы по отношению к центру Земли.

Измерить абсолютное значение внутренней энергии системы U невозможно, но можно измерить изменение внутренней энергии ΔU в результате какого-то процесса. Если внутренняя энергия системы увеличивается, величина ΔU берется со знаком «плюс», напротив, отрицательная величина ΔU говорит об уменьшении внутренней энергии.

ТЕПЛОТА И РАБОТА

Теплота и работа являются двумя разными формами передачи энергии от одной системы к другой или от системы к ее окружению. Передача энергии, вызываемая разностью температур, называется *передачей теплоты*.

Количество теплоты, передаваемой системой, пропорционально массе системы и изменению температуры, связанному с передачей энергии. Теплота не является свойством системы, не определяет ее состояния. Например, вода в стакане может иметь температуру 50°C , но нельзя сказать, что вода содержит теплоту. Если воду нужно нагреть до температуры 80°C , то ей нужно сообщить некоторую энергию в форме теплоты. Напротив, при охлаждении воды до комнатной температуры часть энергии будет передана окружающей среде.

Итак, понятие «теплота» относится не к состоянию системы, а к какому-то процессу, т. е. является *функцией процесса*. Единицей измерения теплоты в СИ является джоуль (Дж). Если теплота поглощается системой, величина Q берется со знаком «плюс». Знак «минус» означает, что теплота отдается системой.

Работа процесса — это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии и не зависящая от температуры этих тел. Система выполняет работу, если она действует с некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления. Величина механической работы A равна произведению силы F на расстояние l , на котором эта сила преодолевает сопротивление:

$$A = F \cdot l. \quad (11.1)$$

Чаще всего приходится иметь дело с работой, связанной с расширением или сжатием газа (рис. 45).

Работа в этих случаях равна

$$A = P \cdot \Delta V, \quad (11.2)$$

где ΔV — изменение объема, P — внешнее давление.

Положительной в термодинамике считается работа, выполненная системой. Если перед работой стоит знак «минус», это означает, что работа выполняется *над системой* (когда внешнее давление P больше давления газа внутри системы и происходит сжатие газа). Работа так же, как теплота, является *функцией процесса*.

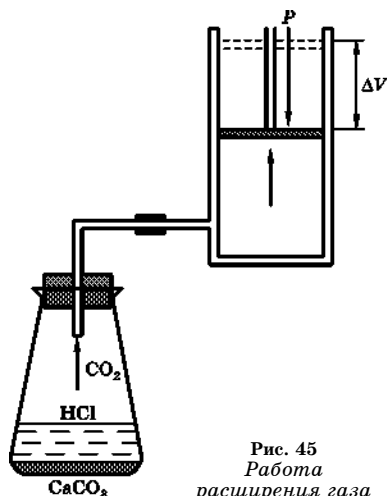


Рис. 45
Работа
расширения газа

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра, называется *термодинамическим процессом*. В зависимости от условий, при которых протекает процесс, он может быть

- 1) изохорным, т. е. протекающим при постоянном объеме системы ($V = \text{const}$);
- 2) изобарным — при постоянном давлении ($P = \text{const}$);
- 3) изотермическим — протекающим при постоянной температуре ($T = \text{const}$);
- 4) изохорно-изотермическим ($V = \text{const}$ и $T = \text{const}$);
- 5) изобарно-изотермическим ($P = \text{const}$ и $T = \text{const}$);
- 6) адиабатным, т. е. когда система не отдает теплоту в окружающую среду и не получает из окружающей среды ($Q = 0$).

В зависимости от способа проведения процессов они могут быть *термодинамически обратимыми* или *необратимыми*. Чтобы понять, чем различаются эти процессы, предположим, что имеется цилиндр с поршнем, под которым находится газ. Если давление газа равно внешнему давлению, то поршень находится в состоянии покоя, а система в *равновесном состоянии*. Предположим теперь, что внешнее давление уменьшилось на бесконечно малую величину — это приведет к бесконечно малому расширению газа, после чего установится состояние термодинамического равновесия. Если затем внешнее давление увеличилось на бесконечно малую величину, газ сожмется и система возвратится

в первоначальное состояние. Теперь предположим, что система, находившаяся в состоянии термодинамического равновесия, испытывает непрерывно бесконечно малые воздействия (например, непрерывное бесконечно малое уменьшение внешнего давления) — в результате система пройдет через ряд равновесных состояний. Проведенный таким способом процесс называется *равновесным процессом*.

Система, совершившая равновесный процесс, может вернуться в исходное состояние, которое она прошла в прямом процессе. Это свойство равновесного процесса называется его *обратимостью*.

*Термодинамически обратимым** называется процесс, после которого система и окружающая среда могут возвратиться в первоначальное состояние. В результате термодинамически обратимого процесса в окружающей среде не происходит никаких изменений, поэтому отсутствуют всякие энергетические потери и система совершает *максимально возможную работу*. Если процесс протекает не в результате бесконечно малых воздействий на систему, а под влиянием конечного, значительного воздействия, то его проведение неизбежно сопряжено с энергетическими потерями. В этом случае после обратного проведения процесса система и окружающая среда не могут одновременно возвратиться в исходное состояние. Такой процесс называется *термодинамически необратимым*. Работа, которая может быть получена при необратимом процессе, всегда меньше максимально возможной. Следует отметить, что для проведения термодинамически обратимого процесса потребовалось бы бесконечно много времени. Реальные процессы поэтому всегда бывают необратимыми.

11.3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН (ПЕРВОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика основана на двух законах (началах), особенность которых состоит в том, что они не могут быть выведены, а являются результатом обобщения многовекового человеческого опыта. Правильность этих законов подтверждается тем, что не существует фактов, которые бы противоречили этим законам. Законы термодинамики были известны до того, как появилось современное учение о строении вещества. Однако эти законы справедливы и сегодня, ими широко пользуются инженеры и исследователи.

* Не следует путать понятия «термодинамическая обратимость» и «термодинамическое равновесие» с понятиями «обратимые химические реакции» и «химическое равновесие».

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ И ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Для макропроцессов, т. е. процессов, сопровождающихся конечными изменениями параметров, математическое выражение первого начала:

$$Q = \Delta U + A. \quad (11.3)$$

Если работа сводится к расширению или сжатию газа, то, учитывая (11.2):

$$Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (11.4)$$

Смысл буквенных обозначений нам уже известен. Для микропроцессов соответственно:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (11.5)$$

и

$$\delta Q = dU + PdV \quad (11.6)$$

В уравнении (11.5) бесконечно малое изменение внутренней энергии, являющейся функцией состояния, как это принято, обозначено значком дифференциала « d ». Бесконечно малые количества теплоты и работы, которые являются функциями процесса, обозначены буквой « δ ». Если учесть принятую в термодинамике систему знаков, первый закон термодинамики можно сформулировать так: *теплота, поглощаемая системой, расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершаемую системой механическую работу.*

Первый закон термодинамики представляет собой частный случай закона сохранения энергии в применении к процессам, сопровождающимся преобразованием теплоты.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К РАЗЛИЧНЫМ ПРОЦЕССАМ

При изохорном процессе $\Delta V = 0$. Уравнение первого начала термодинамики (11.4) имеет вид:

$$Q_v = \Delta U. \quad (11.7)$$

Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, для изохорных процессов количество теплоты также не зависит от пути перехода и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Из уравнения (11.7) следует, что в изохорном процессе вся поглощаемая теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы.

Прежде чем рассматривать применение первого закона термодинамики к изобарному процессу, познакомимся с широко применяемой термодинамической функцией, называемой *энтальпией* H . Она определяется соотношением

$$H = U + PV. \quad (11.8)$$

Продифференцируем это выражение:

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP. \quad (11.9)$$

Для изобарного процесса $dP = 0$. Тогда

$$dH = dU + PdV. \quad (11.10)$$

Сравнивая полученное уравнение с (11.6), получим

$$\delta Q_p = dH. \quad (11.11)$$

Соответственно для макропроцессов

$$Q_p = \Delta H \quad (11.12)$$

Энтальпия является функцией состояния системы. Значит, в изобарном процессе количество поглощенной или выделенной теплоты не зависит от способа проведения процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Из уравнения (11.12) видно, что *в изобарном процессе количество теплоты измеряется изменением энтальпии*.

При *изотермическом процессе* внутренняя энергия системы — величина постоянная, $\Delta U = 0$. Тогда уравнение первого начала

$$Q = A. \quad (11.13)$$

Следовательно, *при изотермическом процессе поглощенная теплота расходуется только на совершаемую системой механическую работу*.

При *адиабатном процессе*, когда $Q = 0$, уравнение (11.3) принимает вид

$$A = -\Delta U. \quad (11.14)$$

Это означает, что *в адиабатном процессе механическая работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии системы*.

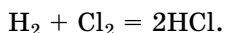
11.4. ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия изучает *тепловые эффекты* химических реакций, т. е. количества теплоты, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции. Термохимия — это применение первого начала термодинамики к химическим процессам. При

разработке новых технологических процессов и проектировании оборудования необходимо знать тепловые эффекты каждого из планируемых процессов. Биологов интересует, достаточна ли энергия, выделяемая в результате протекающих реакций, для поддержания жизни клетки. На эти вопросы позволяют ответить термохимические расчеты.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Прежде всего необходимо ответить на вопрос, почему практически все химические реакции сопровождаются определенными тепловыми эффектами. При ответе нужно учесть, что при реакции происходит разрыв и образование химических связей. Рассмотрим в качестве примера взаимодействие водорода с хлором:



Очевидно, для образования 2 молей хлороводорода должны быть разорваны связи в 1 моле водорода и 1 моль хлора. Приведем значения энергий связи, понятия о которых были рассмотрены в главе 5:

H—H	436 кДж/моль;
Cl—Cl	242,3 кДж/моль;
H—Cl	431,4 кДж/моль.

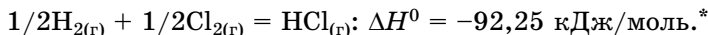
Для разрыва связей в молекулах водорода и хлора должно быть израсходовано $436 + 242,3 = 678,3$ кДж. Образование связей в 2 молях хлороводорода приведет к выделению $431,4 \cdot 2 = 862,8$ кДж. Таким образом, рассматриваемая реакция сопровождается выделением теплоты в количестве $862,8 - 678,3 = 184,5$ кДж.

Большинство химических реакций протекают при постоянном давлении (в открытом стакане, колбе). В предыдущем параграфе мы пришли к выводу, что при изобарных процессах количество теплоты измеряется изменением энтальпии. Поэтому тепловые эффекты реакций принято обозначать величинами ΔH .

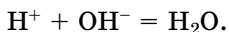
Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются *экзотермическими*. Если реакция протекает с поглощением теплоты, она называется *эндотермической*. В соответствии с принятой в термодинамике системой знаков для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, а для эндотермических — $\Delta H > 0$.

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянном давлении, называются *термохимическими уравнениями*. Значение ΔH (в кДж) относят к количеству веществ, участвующих в реакции, причем стехиометрические коэффициенты

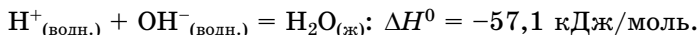
могут быть дробными. При составлении термохимических уравнений должно быть указано агрегатное состояние каждого вещества: (г) — газообразное, (ж) — жидкое, (к) — кристаллическое, (водн.) — в водном растворе. Термохимическое уравнение реакции, рассмотренной в начале этого параграфа, должно быть записано так:



Составим теперь термохимическое уравнение реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Мы знаем, что любые реакции нейтрализации сильных кислот щелочами могут быть описаны одним и тем же ионно-молекулярным уравнением



Указывая состояние частиц в растворе и рассматривая образование 1 моля воды при температуре 298 К и давлении 1 атм, можем записать термохимическое уравнение



Изменение энтальпии будет, естественно, одним и тем же независимо от природы сильной кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и сильного основания (KOH , NaOH).

Для измерения тепловых эффектов химических реакций пользуются прибором, называемым *калориметром* (рис. 46). Металлический стакан 1, в котором проводится химическая реакция, помещен в термостат 2 на подставку из теплоизоляционного материала.

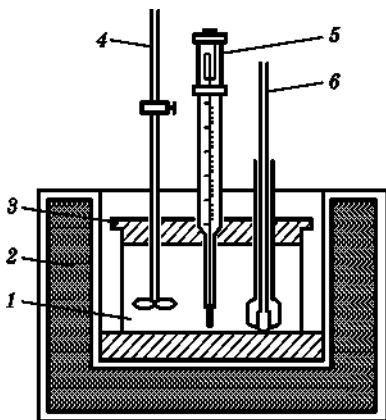


Рис. 46
Схема калориметра

В крышку 3 вставлены мешалка 4, термометр Бекмана 5, позволяющий с большой точностью измерять изменение температуры, и специальная пипетка 6 для введения нужного реагента в стакан. Стакан заполняют одним из реагентов. После введения из пипетки второго реагента через определенные промежутки времени измеряют изменение температуры. Результаты измерений позволяют рассчитать тепловой эффект реакции.

* ΔH^0 — тепловой эффект при стандартных условиях.

ЗАКОН ГЕССА

Петербургский ученый Г. И. Гесс, изучавший тепловые эффекты разнообразных реакций, в 1840 г. сформулировал закон, ставший основным законом термохимии: *если из данных веществ можно разными способами получить заданные продукты, то тепловой эффект во всех случаях будет одним и тем же.*

Иными словами: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути, по которому она протекает, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Смысл закона Гесса ясен из *энтальпийной диаграммы*, приведенной на рис. 47. Вещество А можно превратить в вещество В двумя путями.

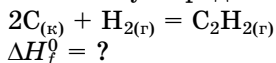
Первый путь: непосредственное превращение с тепловым эффектом ΔH_1 .

Второй путь: вначале А превращается в С (ΔH_2), а затем вещество С — в вещество В (ΔH_3). По закону Гесса

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

Закон Гесса можно использовать для расчета теплового эффекта реакции в тех случаях, когда измерить его с помощью калориметра невозможно.

Предположим, что нужно определить тепловой эффект реакции образования ацетилена из углерода и водорода



При взаимодействии углерода с водородом наряду с ацетиленом образуется смесь других углеводородов. Поэтому измерить величину ΔH_f^0 невозможно. Составим энтальпийную диаграмму (рис. 48).

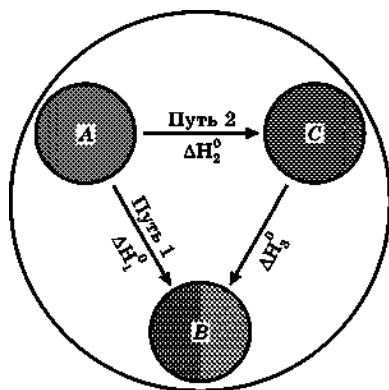


Рис. 47

Энтальпийная диаграмма

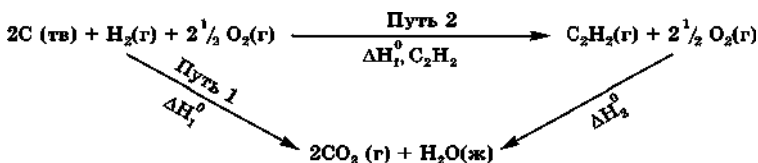


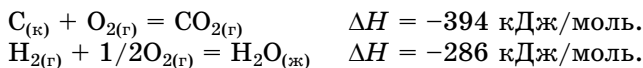
Рис. 48

Энтальпийная диаграмма для ацетилена

Исходными веществами являются углерод и водород, а продуктами реакции — диоксид углерода и вода. Первый путь — сгорание смеси углерода и водорода, тепловой эффект — ΔH_1 . Второй путь — углерод и водород реагируют с образованием ацетилена (ΔH_f^0), который затем сгорает с образованием диоксида углерода и воды (ΔH_2^0). По закону Гесса

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0 + \Delta H_2^0.$$

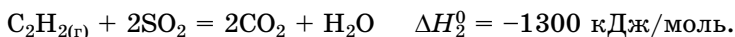
В таблице имеются теплоты сгорания углерода и водорода:



Тогда:

$$\Delta H_1^0 = -394 \cdot 2 + (-286) = -1074 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота сгорания ацетилена также есть в таблице:



Тогда:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -1074 - (-1300) = 226 \text{ кДж/моль.}$$

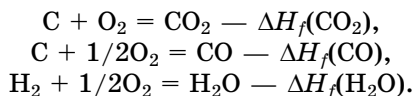
СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА

Для термохимических расчетов чаще используют следствия из закона Гесса, которые позволяют определить тепловые эффекты многочисленных химических реакций, не прибегая к измерениям.

1 следствие.

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус теплоты образования исходных веществ, умноженные на стехиометрические коэффициенты.

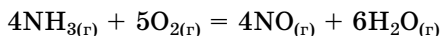
Теплотой образования ΔH_f (индекс f от английского formation — образование) данного сложного вещества называется тепловой эффект реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ. Например:



Теплоты образования простых веществ равны нулю.

В таблицах в справочнике физико-химических единиц приводятся теплоты образования многочисленных сложных веществ, приведенные к стандартным условиям (298 К, 1 атм) и называемые *стандартными теплотами образования* ΔH_f^0 . Ряд стандартных теплот образования можно найти в таблице 11 приложения. Приведем пример расчета, основанного на первом следствии из закона Гесса.

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции каталитического окисления аммиака



при стандартных условиях.

Исходя из первого следствия

$$\Delta H^0 = 4\Delta H_f^0(\text{NO}_{(\text{г})}) + 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 4\Delta H_f^0(\text{NH}_{3(\text{г})}).$$

Находим по таблице значения стандартных теплот образования, принимая во внимание, что $\Delta H_f^0(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0$.

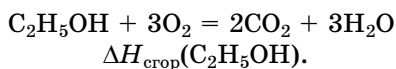
$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 4 \cdot 90,37 + 6 \cdot (-241,84) - 4 \cdot (-46,19) = \\ &= -904,8 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Рассматриваемая реакция является экзотермической.

2 следствие.

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот сгорания исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус теплоты сгорания продуктов реакции, умноженные на стехиометрические коэффициенты.

Теплотой сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}$ называется тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества с образованием CO_2 , H_2O , N_2 . Например:



В таблицах приводят стандартные теплоты сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}^0$.

Вторым следствием пользуются для расчета тепловых эффектов реакций, в которых участвуют органические вещества, так как для этих веществ проще определить теплоты сгорания, чем теплоты образования.

Пример 2. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции гидрирования ацетилена:



Пользуясь вторым следствием из закона Гесса, имеем

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_2) + 2 \cdot \Delta H_{\text{сгор}}(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_6).$$

По таблице (см. табл. 12 Приложения) находим необходимые теплоты. Тогда

$$\Delta H^0 = -1299,6 + 2 \cdot (-241,8) - (-1559,9) = -223,3 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, располагая табличными данными и пользуясь одним из следствий из закона Гесса, можно рассчитать тепловой эффект любой реакции при 298 К.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Теперь мы познакомимся с методами расчета тепловых эффектов при температурах, отличных от стандартной. Для этого прежде всего необходимо остановиться на величинах *теплоемкостей*, понятие о которых давалось в средней школе.

ТЕПЛОЕМКОСТИ

Теплоемкостью C называется количество теплоты, которую необходимо затратить для нагревания 1 г или 1 моля вещества на 1 градус (или на один Кельвин). В первом случае теплоемкость называется *удельной* и измеряется в $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а во втором — *молярной*, измеряемой в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Из определения следует, что теплоемкость

$$C = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (11.15)$$

Если изменение температуры — величина бесконечно малая, то

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (11.16)$$

В зависимости от условий, при которых производится нагревание, теплоемкость может быть *изобарной* C_p или *изохорной* C_v . С учетом равенств (11.7) и (11.12)

$$C_v = \frac{dU}{dT}. \quad (11.17)$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}. \quad (11.18)$$

Теплоемкости твердых, жидких и газообразных веществ зависят от температуры. Эти зависимости обычно выражают в виде эмпирических уравнений, например:

$$C_p = a + bT + c'1/T^2. \quad (11.19)$$

Коэффициенты a , b , c' , найденные экспериментально для различных веществ, приводятся в таблицах (см. таблицу 11 приложения). Подставив в уравнение (11.19) коэффициенты a , b , c' и заданную температуру T , можно легко рассчитать *истинную* теплоемкость вещества при этой температуре. В тех случаях, когда температурный интервал невелик, вместо *истинной* теплоемкости C_p часто используют величину *средней теплоемкости* $\bar{C}_p$, считая ее в данном интервале температур постоянной. Это значительно упрощает расчеты.

ЗАКОН КИРХГОФА

Поскольку энтальпия является функцией состояния ее изменение в результате реакции, т. е. тепловой эффект при постоянном давлении равен:

$$\Delta H = H_2 - H_1, \quad (11.20)$$

где H_1 — энтальпия исходных веществ, а H_2 — энтальпия продуктов реакции. Дифференцируя (11.20) по температуре и принимая во внимание (11.18), получим:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT} = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_p. \quad (11.21)$$

Это уравнение *закона Кирхгофа*, который может быть сформулирован следующим образом: *температурный коэффициент теплового эффекта реакции при постоянном давлении равен сумме изобарных теплоемкостей продуктов реакции минус изобарные теплоемкости исходных веществ.*

Чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при заданной температуре, необходимо произвести интегрирование уравнения (11.21). В простейшем случае могут быть использованы значения средних теплоемкостей.

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p \cdot dT.$$

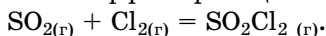
Поскольку средние теплоемкости в данном температурном интервале постоянны, то

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = \Delta \bar{C}_p (T - 298)$$

или

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta \bar{C}_p (T - 298). \quad (11.22)$$

Пример 1. Тепловой эффект реакции:



При $T = 298 \text{ К}$ $\Delta H^0 = -61,80 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать тепловой эффект реакции при $T = 400 \text{ К}$, если средние теплоемкости равны:

$$\bar{C}_P(\text{SO}_{2(\text{г})}) = 39,83 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\bar{C}_P(\text{Cl}_{2(\text{г})}) = 33,82 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\bar{C}_P(\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}) = 77,37 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\Delta\bar{C}_P = 77,37 - 39,83 - 33,82 = 3,72 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Пользуясь уравнением (11.22), находим

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{400} &= -61,80 + 3,72 \cdot (400 - 298) \cdot 10^{-3} = \\ &= -61,42 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Более точные результаты могут быть получены при использовании *истинных* теплоемкостей. В этом случае по таблицам находят коэффициенты a , b , c' для всех участников реакции и вычисляют Δa , Δb , $\Delta c'$, как суммы соответствующих величин для продуктов реакции, умноженные на стехиометрические коэффициенты минус соответствующие значения для исходных веществ. Далее выражение

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}$$

вводят под знак интеграла:

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}) dT.$$

Интегрируя полученное выражение в температурном интервале от T_1 до T_2 , получают

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Пример 2. Тепловой эффект реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$ при 298 К равен $\Delta H_{298} = -90,47 \text{ кДж/моль}$. Вычислить ΔH_{1000} .

По закону Кирхгофа,

$$\Delta H^0_{1000} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_P \cdot dT,$$

где

$$\Delta C_P = C_P(\text{CH}_3\text{OH}) - C_P(\text{CO}) - 2 C_P(\text{H}_2).$$

Согласно табличным данным:

$$\begin{array}{l} 1 \mid C_P(\text{CH}_3\text{OH}) = 15,28 + 105,20 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \\ -1 \mid C_P(\text{CO}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \\ -2 \mid C_P(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,50 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2} + \Delta c \cdot T^{-2} \\ \Delta a &= 15,28 - 28,41 - 27,28 \cdot 2 = -67,69 \\ \Delta b &= (105,20 - 4,10 - 3,26 \cdot 2) \cdot 10^{-3} = 94,58 \cdot 10^{-3} \\ \Delta c' &= 0 + (0,46 - 0,50 \cdot 2) \cdot 10^5 = -0,54 \cdot 10^5 \\ \Delta c &= -31,04 \cdot 10^{-6} - 0 - 2 \cdot 0 = -31,04 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Итак,

$$\Delta C_P = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,54 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Вычисляем

$$\begin{aligned} &\int_{298}^{1000} \Delta C_P \cdot dT : \\ &\int_{298}^{1000} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2} + \Delta c \cdot T^{-2}) dT = \\ &= \Delta a \cdot (1000 - 298) + \Delta \frac{b}{2} (1000^2 - 298^2) - \\ &- \Delta c \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) + \Delta \frac{c}{3} \cdot (1000^3 - 298^3) = \\ &= -47518,38 + 43090,46 - 127,21 - 10072,89 = \\ &= -14657 \text{ Дж/моль} = -14,657 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \Delta C_P \cdot dT = \\ &= -90,47 - 14,657 = -105,097 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Из уравнения закона Кирхгофа (11.21) следует, что влияние температуры на тепловой эффект реакции целиком зависит от величины и знака величины ΔC_P . Чем больше различаются теплоемкости продуктов реакции от теплоемкостей исходных веществ, тем более сильным оказывается влияние температуры. Если теплоемкости продуктов реакции больше теплоемкостей исходных веществ ($\Delta C_P > 0$), с повышением температуры тепловой эффект увеличивается. В противном случае, т. е. когда исходные

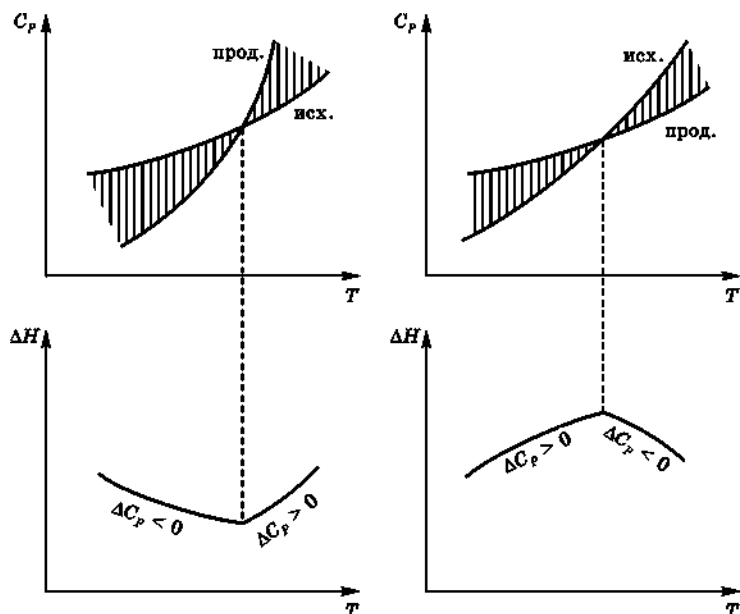


Рис. 49

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

вещества обладают более высокими значениями теплоемкостей, чем продукты реакции, повышение температуры ведет к уменьшению теплового эффекта реакции. Эти закономерности схематически представлены на рис. 49.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

Мы рассмотрели тепловые эффекты химических реакций, а также изменения энтальпии, происходящие при возникновении и разрушении химических связей. Однако изменениями энтальпии сопровождаются также процессы растворения, перехода вещества из одной фазы в другую, обмен веществ в живом организме и многие другие. Рассмотрим некоторые из них.

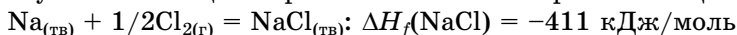
ЭНТАЛЬПИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Выше было показано, что мерой прочности ковалентной связи является величина *энергии связи*. Аналогичной характеристикой ионных соединений является *энтальпия (энергия) кристаллической решетки*.

Стандартной энтальпией решетки называется изменение энтальпии, которым сопровождается образование 1 моля твердого ионного соединения из входящих в него ионов в их газообразном состоянии при стандартных условиях.

Энтальпии решетки не поддаются экспериментальному измерению, но могут быть рассчитаны с помощью закона Гесса с использованием величин, которые могут быть измерены. В качестве примера рассмотрим кристаллическую решетку хлорида натрия. Рассмотрим, как это мы делали ранее, образование решетки NaCl двумя путями.

Путь 1. Реакция образования NaCl из простых веществ:



$\Delta H_f(\text{NaCl})$ — стандартная теплота образования NaCl.

Путь 2 состоит из пяти стадий, одной из которых является образование кристаллической решетки из ионов, находящихся в газообразном состоянии, т. е. интересующий нас процесс:

а) $\text{Na}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{г})}; \Delta H^0_{\text{возг}} = 108 \text{ кДж/моль}$. Это процесс перехода атомов натрия из твердого состояния в газообразное;

б) $\text{Na}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{г})} + e; \Delta H^0_{\text{иониз}} = 495 \text{ кДж/моль}$. Это процесс ионизации атомов натрия в газообразном состоянии.

в) $1/2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Cl}_{(\text{г})}; \Delta H^0_{\text{дис}} = 122 \text{ кДж/моль}$. Это процесс диссоциации молекулы хлора на атомы. Величина $\Delta H^0_{\text{дис}}$ равна энергии связи;

г) $\text{Cl}_{(\text{г})} + e \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{г})}; \Delta H^0_{\text{эл.ср}} = -380 \text{ кДж/моль}$. $\Delta H^0_{\text{эл.ср}}$ — сродство к электрону.

д) $\text{Na}^+_{(\text{г})} + \text{Cl}^-_{(\text{г})}; \Delta H^0_{\text{кр.реш}} = ?$

$\Delta H^0_{\text{кр.реш}}$ — искомая энергия кристаллической решетки. Согласно закону Гесса, $\Delta H_f(\text{NaCl}) = \Delta H^0_{\text{возг}} + \Delta H^0_{\text{иониз}} + \Delta H^0_{\text{дис}} + \Delta H^0_{\text{эл.ср}} + \Delta H^0_{\text{кр.реш}}$.

Тогда:

$\Delta H^0_{\text{кр.реш}} = -411 - (108 + 495 + 122 - 360) \text{ кДж/моль} = -776 \text{ кДж/моль}$.

Графически этот расчет можно показать в виде энтальпийной диаграммы, называемой циклом Борна–Габера (см. рис. 50).

Мы указывали выше, что процесс разрыва связей всегда является эндотермическим, а образование связей сопровождается выделением энергии. Энтальпия кристаллической решетки всегда соответствует образованию связей и потому $\Delta H < 0$. В таблице 6 приведены значения энергий решетки для некоторых соединений.

Как видно из таблицы, по мере уменьшения электроотрицательности галогенов уменьшается также прочность кристаллической

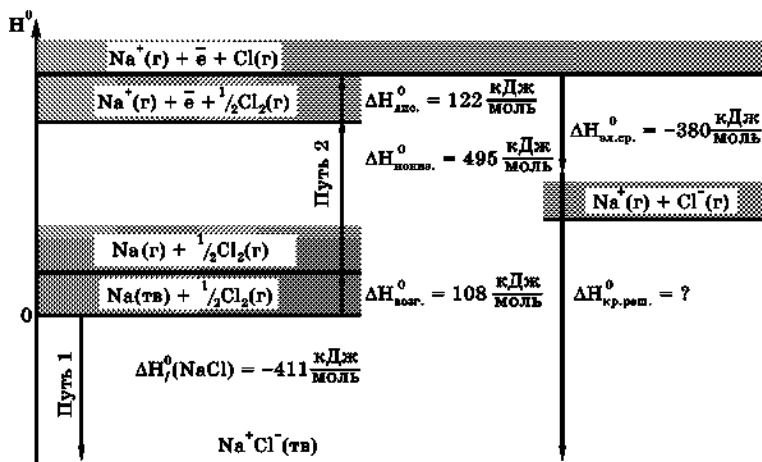


Рис. 50
Цикл Борна-Габера для хлорида натрия

Таблица 6

Энтальпии кристаллической решетки

Вещество	Энтальпия решетки, кДж/моль	Вещество	Энтальпия решетки, кДж/моль
NaCl	-776	AgCl	-921
NaBr	-719	AgBr	-876
NaI	-670	AgI	-862

решетки соответствующих солей. Из таблицы также следует, что решетки галогенидов серебра прочнее, чем галогенидов натрия. Это обусловлено тем, что связи в галогенидах серебра являются частично ковалентными.

РАСТВОРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изменение энтальпии, происходящее при растворении 1 моля вещества в определенном растворителе с образованием бесконечно разбавленного раствора, называется *теплотой (энтальпией) растворения*.

Тепловой эффект растворения обусловлен двумя причинами.

1. При растворении должны быть разорваны связи между частицами, которые удерживают их вместе в твердом веществе, — это требует затраты энергии.

2. В процессе растворения ионы сольватируются (гидратируются). Этот процесс сопровождается выделением энергии.

Т а б л и ц а 7

Энтальпии гидратации ионов

Ион	$\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	Ион	$\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль
Li ⁺	–499	F [–]	–457
Na ⁺	–390	Cl [–]	–382
K ⁺	–305	Br [–]	–351
		I [–]	–307

В зависимости от соотношения этих факторов процесс растворения в целом может быть либо эндотермическим, либо экзотермическим. Значения энтальпий гидратации нельзя определить экспериментально, но они могут быть найдены с помощью закона Гесса. В таблице 7 приведены энтальпии гидратации некоторых ионов.

Из таблицы видно, что с увеличением размеров иона энтальпия его гидратации уменьшается. Энтальпия гидратации соли представляет собой сумму энтальпий соответствующих ионов. Так, для хлорида натрия:

$$\Delta H_{\text{гидр}}(\text{NaCl}) = -390 - 382 = -772 \text{ кДж/моль}$$

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Переход вещества из одного фазового состояния в другое (плавление, испарение, возгонка, конденсация) всегда сопровождается изменением энтальпии.

Стандартной теплотой плавления $\Delta H^0_{\text{пл}}$ называется изменение энтальпии, которым сопровождается плавление 1 моля вещества при его температуре плавления и давлении 1 атм.

Стандартной теплотой испарения $\Delta H^0_{\text{исп}}$ называется изменение энтальпии при переходе 1 моля жидкого вещества в пар при его температуре кипения.

Т а б л и ц а 8

Стандартные значения теплоты и температуры плавления и испарения

Вещество	T _{пл.} , К	$\Delta H^0_{\text{пл}}$, кДж/моль	T _{кип.} , К	$\Delta H^0_{\text{исп}}$, кДж/моль
HCl	159,0	1,99	188,1	16,15
H ₂ O	273,2	6,01	373,2	41,09
NH ₃	195,5	5,65	239,8	23,35
CCl ₄	250,2	2,51	349,8	30,0
C ₂ H ₅ OH	156,2	5,02	351,7	38,58
C ₆ H ₆	278,6	9,83	353,23	30,8

В таблице 8 приводятся стандартные значения теплоты плавления и испарения некоторых веществ и температуры соответствующих фазовых превращений.

Как видно из таблицы, величины $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ положительны. Это естественно, так как и плавление и испарение требуют затраты энергии для преодоления сил притяжения, существующих между частицами в твердом и жидком состоянии. Еще большей затраты энергии требует непосредственное превращение вещества из твердого состояния в газообразное (процесс возгонки).

Противоположные процессы (конденсация, затвердевание) сопровождаются возникновением новых связей и потому являются экзотермическими. Обращает внимание аномально высокое значение энтальпии испарения воды. Это обусловлено наличием в жидкой воде прочных водородных связей, которые должны быть разрушены при испарении.

ПРОЦЕССЫ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

В человеческом организме происходят многочисленные химические превращения, называемые *обменом веществ*, или *метаболизмом*. Каждый из этих процессов сопровождается определенным изменением энтальпии. Кроме того, энергия необходима для поддержания определенной температуры тела и для выполнения мышечной работы. Так, приблизительный расход энергии при стирке равен 10 кДж/мин, при ходьбе 16 кДж/мин, а при беге 40 кДж/мин. Основными источниками энергии для человека являются пища и напитки. По сравнению с этим энергия, поступающая в тело человека в виде тепла (например, при сидении у огня), пренебрежимо мала.

Т а б л и ц а 9

Калорийность некоторых пищевых продуктов

Продукт	Калорийность, кДж/г	Продукт	Калорийность, кДж/г
Сливочное масло	30,41	Яйцо	6,12
Сыр	16,82	Картофель	3,69
Сахар	16,80	Яблоки	1,96
Рис	15,36	Морковь	1,63
Мясо (говядина)	11,07	Апельсины	1,50
Белый хлеб	9,91	Пиво	1,29
Мясо (куриное)	9,54	Капуста	1,25
Мороженое	6,98	Кабачки	0,92

В таблице 9 приведены приближенные данные об энергетическом содержании, или, как принято говорить, о калорийности некоторых пищевых продуктов.

Источниками энергии в любой пище являются ее основные компоненты: жиры, белки и углеводы, энергетическое содержание которых составляет: жиры — 38 кДж/г, белки — 17 кДж/г, углеводы — 16 кДж/г. Большая часть энергии, поглощаемой с пищей, расходуется организмом. Точное значение энергии, которую расходует человек, зависит от его возраста, пола, роста, веса, а также от характера деятельности. Мужчины в среднем расходуют ежедневно от 9200 кДж до 12 100 кДж, а женщины — от 6700 кДж до 8800 кДж. Если поглощается энергии больше, чем тратится, то ее избыток запасается в виде образующегося в организме жира. Каждый килограмм жира образуется за счет избыточной энергии, приблизительно равной 35 000 кДж.

11.5. ВТОРОЙ ЗАКОН (ВТОРОЕ НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ

ЗНАЧЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА

Все процессы, включая химические, можно разбить на две группы.

1. Процессы, для осуществления которых требуются затраты энергии извне. Такие процессы называются *несамопроизвольными*. Примерами таких процессов могут служить подъем тела, переход теплоты от более холодного тела к более нагретому (в холодильных машинах), разложение воды на водород и кислород (электролиз).

2. Процессы, которые не требуют затраты энергии извне, в результате которых может быть совершена работа против внешних сил. Такие процессы называются *самопроизвольными*. Примеры самопроизвольных процессов: стекание воды по склону, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, коррозия металлов, взрыв гремучей смеси.

Первый закон термодинамики, как мы уже знаем, устанавливает соотношение, связывающее внутреннюю энергию системы с количеством теплоты и совершенной работы, т. е. позволяет составить энергетический баланс процесса. Однако первый закон не рассматривает вопросов, связанных с возможностью протекания и направлением процессов. Так, с помощью следствий из закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты реакций, как протекающих самопроизвольно, так и вообще реально неосуществимых.

Второй закон термодинамики:

а) определяет, какие из процессов в данной системе при заданных условиях могут протекать самопроизвольно;

б) устанавливает предел возможного самопроизвольного протекания процессов, т. е. каково состояние равновесия;

в) дает возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс протекал в нужном направлении и в нужной степени.

Это имеет большое значение для решения многочисленных научных и технологических задач.

ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Было предложено несколько формулировок второго закона термодинамики.

Формулировка Р. Клаузиуса (1850): *теплота не может переходить сама собой от тела менее нагретого к телу более нагретому.*

Формулировка Кельвина (1854): *невозможно превратить в механическую работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.*

Формулировка В. Ф. Оствальда (1888): *вечный двигатель второго рода невозможен.*

Под вечным двигателем второго рода подразумевается периодически действующая тепловая машина, которая была бы способна полностью превращать теплоту в работу, т. е. без передачи части ее холодильнику.

ЭНТРОПИЯ

В середине XIX в. Р. Клаузиус показал, что существует такая термодинамическая функция, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического перехода теплоты Q равно величине Q/T , называемой *приведенной теплотой процесса*. Эта функция получила название *энтропии* S .

$$S = \frac{Q}{T}. \quad (11.23)$$

Для обратимого перехода бесконечно малого количества теплоты

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (11.24)$$

Так как энтропия является функцией состояния, ее изменение при переходе системы из произвольно взятого состояния 1 в состояние 2 определяется уравнением

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (11.25)$$

Таким образом, в обратимых изотермических процессах изменение энтропии равняется тепловому эффекту, деленному на абсолютную температуру.

Вместе с тем можно показать, что простые *необратимые* процессы, протекающие в изолированных системах, такие как переход теплоты от горячего тела к холодному или переход газа из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим давлением, сопровождаются возрастанием энтропии.

Таким образом, в общем случае

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (11.26)$$

В этом уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, а знак равенства — к обратимым процессам. Из уравнения следует, что энтропия измеряется в Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Это уравнение является математическим выражением второго начала термодинамики.

Из уравнения (11.26) следует, что при адиабатных процессах (т. е. при $\delta Q = 0$) справедливо соотношение

$$dS \geq 0.$$

Итак, *в любых изолированных системах (в них могут совершаться только адиабатные процессы) энтропия сохраняет постоянное значение, если в системе совершаются только обратимые процессы, и возрастает при всяком необратимом процессе.*

В изолированных системах всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается увеличением энтропии.

Процесс протекает самопроизвольно до тех пор, пока энтропия не достигнет значения, максимального для данных условий.

Необходимо подчеркнуть, что этот вывод относится только к изолированным системам, т. е. системам, для которых внутренняя энергия U и объем V постоянны.

Для других систем направление самопроизвольного протекания процессов определяются изменением других термодинамических функций, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

1. Фазовые переходы.

Любой фазовый переход (плавление, испарение, возгонка) связан с определенным, постоянным тепловым эффектом, называемым *теплотой фазового перехода* $\Delta H_{\text{ф.п.}}$. Фазовые переходы индивидуальных веществ протекают при постоянной температуре $T_{\text{ф.п.}}$, т. е. являются изотермическими.

Следовательно, для одного моля вещества

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}. \quad (11.27)$$

Пример 1. Рассчитать изменение стандартной энтропии системы в результате испарения 100 г воды.

Находим по таблице 8 $\Delta H_{\text{исп}}^0(\text{H}_2\text{O})$ и $T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O})$. Учитывая количество воды $\nu = \frac{100}{18}$, находим

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{100}{18} \cdot \frac{41,09 \cdot 10^3}{373,2} = 611,68 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2. Изменение температуры.

Из уравнения (11.24) следует:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (11.28)$$

Для изобарных процессов

$$Q = C_P \cdot dT. \quad (11.16)$$

Тогда

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P \cdot dT}{T}. \quad (11.29)$$

Если взять среднее значение теплоемкости $\bar{C}_P$,

$$\Delta S = \bar{C}_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (11.30)$$

Пример 2. Рассчитать изменение энтропии 2 молей аммиака при нагревании от 400 до 500 К.

Учитывая, что при указанных условиях аммиак находится в газообразном состоянии, берем по таблице среднюю теплоемкость газообразного аммиака: $\bar{C}_P = 8,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Тогда

$$\Delta S = 2 \cdot 8,52 \cdot \ln \frac{500}{400} = 3,80 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Таким образом, испарение жидкости и нагревание вещества сопровождаются увеличением энтропии.

3. Химические реакции.

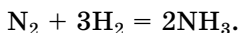
Энтропия моля вещества в его стандартном состоянии при соответствующей температуре называется *стандартной энтропией* S_0 . Следует подчеркнуть, что речь идет об *абсолютных энтропиях*, а не об их изменении при образовании сложного вещества из простых веществ (вспомним теплоты образования). Поэтому стандартные энтропии простых веществ не равны нулю. Значения стандартных энтропий приводятся в таблицах (см. Приложение).

Изменение стандартной энтропии в ходе химической реакции:

$$\Delta S^0 = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{исх}}^0. \quad (11.31)$$

При суммировании абсолютных энтропий каждая из них должна быть умножена на соответствующий стехиометрический коэффициент.

Пример 3. Рассчитать изменение стандартной энтропии в ходе реакции синтеза аммиака:



По таблице 11 приложения находим значения стандартных энтропий:

$$S_{\text{NH}_3, \text{г}}^0 = 193 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$S_{\text{N}_2, \text{г}}^0 = 192 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$S_{\text{H}_2, \text{г}}^0 = 131 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 193 - 192 - 3 \cdot 131 = -195 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Одно и то же *макросостояние* системы, т. е. состояние, заданное термодинамическими параметрами, может существовать при различном распределении энергии между отдельными молекулами, другими словами, осуществляется очень большим числом *микросостояний*. Число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние, называется *термодинамической вероятностью системы* w .

В отличие от математической вероятности (отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию, к общему числу

равновозможных случаев), которая колеблется от нуля до единицы, термодинамическая вероятность всегда больше единицы и обычно является очень большой величиной.

Рассмотрим в качестве примера кристалл металла при комнатной температуре. Мы знаем, что в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые совершают колебательные движения. Макросостояние системы — это весь кристалл. Положение каждого иона в данный момент времени — это микросостояние. Число *разных* положений ионов характеризует термодинамическую вероятность системы.

При нагревании кристалла колебательные движения ионов усиливаются и число разных микросостояний возрастает. Наоборот, при приближении к абсолютному нулю, когда движение затухает, термодинамическая вероятность стремится к единице.

Термодинамическая вероятность системы также увеличивается, когда жидкость переходит в пар. Вместе с тем, как показали приведенные выше расчеты, испарение жидкости (пример 1) и нагревание вещества (пример 2) сопровождаются увеличением энтропии. Величина энтропии непосредственно связана с термодинамической вероятностью формулой Больцмана:

$$S = k \cdot \ln w. \quad (11.32)$$

В этом уравнении коэффициент пропорциональности k , называемый постоянной Больцмана:

$$k = \frac{R}{N_A}. \quad (11.33)$$

Из уравнения (11.32) следует, что при повышении температуры энтропия возрастает, при охлаждении — уменьшается и при приближении к абсолютному нулю стремится к нулю. Все сказанное позволяет сделать вывод: *энтропия является мерой хаотичности, неупорядоченности системы.*

Мы знаем, что самопроизвольные процессы в изолированной системе сопровождаются увеличением энтропии, а значит, увеличением термодинамической вероятности.

Таким образом, *все естественные процессы заключаются в переходе системы из менее вероятного состояния в более вероятное. Максимальному значению термодинамической вероятности соответствует состояние равновесия.*

Следует подчеркнуть, что второй закон термодинамики, в отличие от первого закона, является не абсолютным, а статисти-

ческим законом, справедливым для систем, состоящих из очень большого числа частиц. Увеличение энтропии отражает лишь *наиболее вероятные* пути развития процесса. Иначе говоря, уменьшение энтропии не невозможно, а лишь маловероятно.

УСЛОВИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ

Мы уже знаем, что условием самопроизвольного протекания процессов в изолированных системах является увеличение энтропии.

Рассмотрим два случая.

1. Процессы при постоянных объеме и температуре.

Подставляя в уравнение второго начала (11.26) величину Q из уравнения первого начала (11.6), получим объединенное уравнение:

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (11.34)$$

Введем новую термодинамическую функцию F , называемую изохорно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией Гельмгольца:

$$F = U - TS. \quad (11.35)$$

Продифференцируем это выражение:

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (11.36)$$

Из уравнения (11.36) найдем величину dU и подставим в объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики (11.34):

$$TdS \geq dF + TdS + SdT + PdV. \quad (11.37)$$

Из этого уравнения

$$dF \leq -SdT - PdV. \quad (11.38)$$

При постоянных температуре и объеме

$$dT = dV = 0.$$

Тогда

$$dF \leq 0. \quad (11.39)$$

По-прежнему знак неравенства относится к самопроизвольным необратимым процессам. Следовательно, *при постоянных объеме и температуре самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением F , а достижение некоторого минимального при данных условиях значения F является условием равновесия.*

2. Процессы при постоянных давлении и температуре.

Для выяснения возможности самопроизвольного протекания изобарно-изотермических процессов применяется термодинамическая функция G , называемая свободной энергией Гиббса, или изобарно-изотермическим потенциалом:

$$G = H - TS. \quad (11.40)$$

Учитывая уравнение (11.8),

$$G = U + PV - TS. \quad (11.41)$$

Дифференцируя это выражение, получим:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (11.42)$$

Найдем из уравнения (11.42) величину dU и подставим в (11.34):

$$dG \leq -SdT + VdP. \quad (11.43)$$

При постоянных давлении и температуре

$$dG \leq 0. \quad (11.44)$$

При постоянных давлении и температуре самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением G , пределом их протекания, т. е. условием равновесия является достижение некоторого минимального значения G .

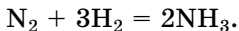
Итак, мы установили условия самопроизвольного протекания процессов:

$\Delta S > 0$ — в изолированной системе;

$\Delta F < 0$ — изохорно-изотермические процессы;

$\Delta G < 0$ — изобарно-изотермические процессы.

Предположим, мы хотим определить, будет ли самопроизвольно протекать при стандартных условиях ($T = \text{const} = 298 \text{ K}$; $P = \text{const} = 1 \text{ атм}$) реакция синтеза аммиака:



Дифференцируем выражение (11.40) при постоянной температуре:

$$dG = dH - TdS. \quad (11.45)$$

Или для макропроцессов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (11.46)$$

Этим уравнением широко пользуются для различных практических расчетов. Исходя из первого следствия закона Гесса (см. 11.4) находим

$$\Delta H^0 = -92,38 \text{ кДж/моль.}$$

В примере 3 мы уже нашли изменение стандартной энтропии в ходе этой реакции:

$$\Delta S^0 = -195 \text{ Дж К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

По уравнению (11.46):

$$\Delta G_0 = -92,38 - 298 \cdot (-195) \cdot 10^{-3} = -34,27 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, данная реакция при стандартных условиях будет протекать самопроизвольно. Следует напомнить, что большинство химических реакций являются *химически обратимыми*, т. е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях. Полученное нами отрицательное значение ΔG указывает на то, что самопроизвольно может протекать *прямая реакция*. Если в результате расчета величина ΔG оказывается положительной, это указывает на возможность самопроизвольного протекания *обратной реакции*.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ

Как уже отмечалось, чаще всего встречаются изобарно-изотермические процессы, поэтому остановимся подробнее на анализе уравнения (11.46)

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

Величина изменения свободной энергии Гиббса складывается из *энтальпийной составляющей* ΔH и *энтропийной составляющей* $T\Delta S$. Каждая из этих величин отражает влияние определенного фактора на возможность самопроизвольного протекания реакции.

Первый фактор — энергетический.

Из уравнения следует, что величина ΔG тем отрицательнее, чем отрицательнее ΔH . Следовательно, *самопроизвольному протеканию реакции способствует ее экзотермичность*.

Второй фактор — структурный.

Из уравнения видно, что величина ΔG тем отрицательнее, чем положительнее ΔS . Итак, самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе.

Величина ΔG является как бы равнодействующей этих двух факторов. В зависимости от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ возможны следующие случаи.

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Оба фактора благоприятны и независимо от величин ΔH , ΔS и T процесс протекает в прямом направлении.

2. $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$, т. е. оба фактора неблагоприятны. Независимо от абсолютных величин ΔH , ΔS и T процесс может протекать только в обратном направлении.

3. $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$. Реакция будет протекать в прямом направлении, только если благоприятный фактор будет превышать неблагоприятный, т. е. в этом случае $|T\Delta S| > |\Delta H|$. Понятно, что самопроизвольному протеканию реакции должно способствовать повышение температуры.

4. $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$. В данном случае условие самопроизвольного течения реакции: $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Такие реакции протекают обычно при низких температурах.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ

Мы установили, что чем отрицательнее величина ΔG , тем полнее протекает прямая реакция. В то же время мы помним, что чем полнее идет прямая реакция, тем больше величина константы химического равновесия. Таким образом, между ΔG и K_p существует непосредственная связь. Эта связь выражается *уравнением изотермы химической реакции*. Это уравнение применяется в двух формах.

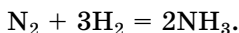
1. Уравнение изотермы для условий равновесия:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p. \quad (11.47)$$

Пользуясь термодинамическими таблицами, можно последовательно рассчитать ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 при заданной температуре, а затем по уравнению изотермы (11.47) — величину K_p . Напомним, что в величину K_p входят парциальные давления всех участников реакции *в момент равновесия*. Таким образом, зная K_p , можно рассчитать выход нужного продукта.

2. Уравнение изотермы для общего случая.

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака



Константа равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Предположим, что газы — азот, водород и аммиак — смешаны в произвольных количествах, которым соответствуют парци-

альные давления P'_{N_2} , P'_{H_2} и P'_{NH_3} . Для общего случая уравнение изотермы имеет вид

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \right) + RT \ln \left(\frac{(P'_{\text{NH}_3})^2}{P'_{\text{N}_2} \cdot (P'_{\text{H}_2})^3} \right). \quad (11.48)$$

Предположим, что газы смешаны в таких количествах, что первое слагаемое по абсолютной величине больше второго. Тогда $\Delta G < 0$ и реакция пойдет в прямом направлении до установления равновесия.

В противоположном случае, т. е. если второе слагаемое окажется по абсолютной величине больше первого, $\Delta G > 0$, это означает, что в смеси взятых газов пойдет обратная реакция, пока не установится состояние равновесия. Наконец, если окажется что оба слагаемых равны, это будет означать, что газы смешаны в отношениях, соответствующих равновесным, и $\Delta G = 0$. Таким образом, уравнение изотермы в общем виде позволяет предсказать, в каком направлении будет протекать самопроизвольно процесс в произвольно приготовленной смеси реагентов.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассматривая в главе 10 принцип Ле Шателье, мы пришли к выводу, что положение химического равновесия зависит от температуры, а именно: *при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции.*

Математически зависимость константы равновесия от температуры выражается *уравнением изобары химической реакции*:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (11.49)$$

Проанализируем это дифференциальное уравнение. Чем больше абсолютная величина теплового эффекта и чем ниже температура, тем больше величина производной и тем, следовательно, сильнее сказывается изменение температуры на величине K_p , тем в большей степени смещается равновесие.

Очевидно, что знак производной зависит только от знака ΔH : при $\Delta H > 0$ (реакция эндотермическая) увеличение температуры приводит к увеличению K_p , т. е. равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. Таким образом, *уравнение изобары является математическим выражением принципа Ле Шателье.*

Для того чтобы производить расчеты с помощью уравнения изобары, его необходимо проинтегрировать:

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (11.50)$$

Для точного интегрирования необходимо знать зависимость ΔH от температуры. В простейшем случае можно считать, что в данном температурном интервале тепловой эффект от температуры не зависит. Тогда

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (11.51)$$

где B — постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (11.51) зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен $-\Delta H/R$. Отсюда $\Delta H^0 = -Rt\lg\alpha$.

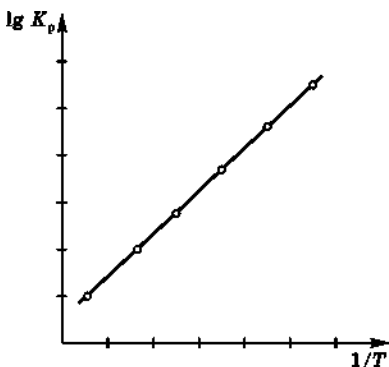


Рис. 51
Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$
для экзотермической реакции

Таким образом, наклон прямой зависит от знака и величины ΔH . На рис. 51. представлен график для экзотермической реакции. Определив константы равновесия реакции при нескольких температурах, можно графически определить тепловой эффект реакции. Этот метод обычно используется, если измерение теплового эффекта или расчет по закону Гесса затруднены.

Теперь возьмем определенный интеграл в интервале температур от T_1 до T_2 :

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (11.52)$$

где $K_{p,1}$ и $K_{p,2}$ — константы равновесия при температурах T_1 и T_2 .

Это выражение позволяет вычислить константу равновесия при одной температуре, если известны значение константы равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции.

Зная влияние различных факторов и, в частности, температуры на величину константы равновесия, можно выбирать условия проведения химических реакций, позволяющие получить максимальный выход нужного продукта.

11.6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И РАСЧЕТ АБСОЛЮТНЫХ ЭНТРОПИЙ

Для расчета констант равновесия реакций с помощью уравнений (11.46) и (11.47) необходимо знать тепловые эффекты реакций ΔH , теплоемкости участников реакции при разных температурах и изменение энтропии ΔS в ходе реакции.

Тепловые эффекты и теплоемкости называют *термическими величинами*. Они могут быть измерены с помощью калориметров. Экспериментальное определение ΔS является сложным и трудоемким процессом. В связи с этим возникла задача определения ΔS с помощью расчетов. Решение этой важной практической задачи стало возможным в связи с открытием новой закономерности — *третьего закона термодинамики*. Первое утверждение третьего закона термодинамики состоит в том, что *при приближении температуры к абсолютному нулю величины теплоемкостей C_p и C_v всех тел стремятся к нулю*.

Второе утверждение заключается в том, что энтропия простых кристаллических тел при приближении температуры к абсолютному нулю также стремится к нулю. Это утверждение известно как *постулат Планка*. Значение третьего закона термодинамики состоит в том, что он дает возможность найти величины абсолютных энтропий участвующих в реакции веществ, а следовательно, величину ΔS , необходимую для расчета константы равновесия.

Рассмотрим в качестве примера расчет абсолютной энтропии газа при температуре T .

Переход от абсолютного нуля к температуре T состоит из следующих пяти этапов.

1. Нагревание вещества от абсолютного нуля до температуры плавления:

$$\Delta S_1 = \int_0^T \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT \quad (\text{см. уравнение 11.28}).$$

2. Плавление:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{T_{\text{пл}}} \quad (\text{см. уравнение 11.27}).$$

3. Нагревание жидкости от температуры плавления до температуры кипения:

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT.$$

4. Испарение жидкости:

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^0}{T_{\text{кип}}}.$$

5. Нагревание пара от температуры кипения до температуры T :

$$\Delta S_5 = \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(g)}}{T} dT.$$

Абсолютная энтропия газа при температуре T равна

$$S = 0 + \int_0^T \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT + \frac{\Delta H^0_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta H^0_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(g)}}{T} dT.$$

Значения абсолютных энтропий простых и сложных веществ находятся в таблицах, которые используются при расчете констант равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамика основана на двух законах (началах).

Первый закон термодинамики представляет собой закон сохранения энергии и устанавливает взаимосвязь между количеством поглощенной теплоты, изменением внутренней энергии и совершаемой системой механической работой.

Термохимия — учение о тепловых эффектах химических реакций. Измерение тепловых эффектов проводится с помощью калориметра. В тех случаях, когда измерение теплового эффекта затруднительно, он может быть рассчитан с помощью энтальпийной диаграммы, основанной на законе Гесса. Примером таких диаграмм может служить цикл Борна–Габера, с помощью которого мы определили энергию кристаллической решетки хлорида натрия. Тепловые эффекты большинства реакций при стандартных условиях могут быть рассчитаны с помощью одного из следствий закона Гесса. Тепловые эффекты зависят от температуры. В соответствии с законом Кирхгофа эта зависимость определяется соотношением теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Второй закон термодинамики определяет направление самопроизвольного протекания процессов и закономерности химического равновесия.

Самопроизвольной называется химическая реакция, протекающая без какого-либо внешнего воздействия. Термодинамические расчеты позволяют предсказать, может ли данная реакция протекать самопроизвольно. В зависимости от условий, при которых происходит реакция, критериями самопроизвольного протекания являются:

$\Delta S > 0$ — в изолированной системе;

$\Delta F < 0$ — при постоянных температуре и объеме;

$\Delta G < 0$ — при постоянных температуре и давлении.

Направление процесса, протекающего в изобарно-изотермических условиях, определяется двумя факторами: энергетическим (тепловой эффект) и структурным (изменение энтропии). Самопроизвольному протеканию процесса способствуют $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. Если один из факторов является неблагоприятным ($\Delta H > 0$ или $\Delta S < 0$), направление процесса определяется тем, какой из факторов преобладает.

Важной количественной характеристикой химически обратимого процесса является константа равновесия. Рассмотренные нами закономерности термодинамики позволяют, пользуясь таблицами, рассчитать константу равновесия K_p любой реакции при заданной температуре. Расчет состоит из следующих стадий:

- определение теплового эффекта при стандартных условиях (одно из следствий закона Гесса);
- расчет теплового эффекта при заданной температуре (закон Кирхгофа);
- расчет энтропий компонентов реакции при данной температуре (уравнение 11.30);
- расчет изменения энтропии в результате реакции (уравнение 11.31.);
- нахождение изменения свободной энергии Гиббса (уравнение 11.46.);
- расчет константы равновесия (уравнение изотермы).

В главе 11 мы подробно говорили о принципиальной возможности и степени протекания химических реакций, но не касались вопроса об их скоростях. Некоторые реакции, с точки зрения химической термодинамики, должны протекать полностью, но превращение веществ происходит бесконечно долго. И наоборот, есть процессы, степень превращения в которых незначительна, но равновесие устанавливается очень быстро. Скорости химических реакций будут рассмотрены в следующей главе.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния: теплота, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса, работа расширения газа, изохорно-изотермический потенциал?
2. На какую величину различаются: а) энтальпия от внутренней энергии; б) изохорно-изотермический потенциал от внутренней энергии; в) изобарно-изотермический потенциал от изохорно-изотермического потенциала; г) изобарно-изотермический потенциал от энтальпии; д) тепловые эффекты при постоянном давлении и постоянном объеме?

3. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: теплотой, работой, изменением внутренней энергии?
4. Какие выводы можно сделать о конкретной химической реакции, если изменение следующих термодинамических функций отрицательно: а) энтальпии; б) энтропии; в) свободной энергии Гиббса?
5. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса: а) при постоянных давлении и температуре; б) при постоянных объеме и температуре; в) в изолированной системе?
6. Напишите следующие уравнения: а) уравнение первого начала термодинамики для макро- и микропроцессов; б) уравнение первого начала термодинамики для изохорного, изобарного, изотермического и адиабатического процессов; в) уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах; г) уравнение второго начала термодинамики; д) уравнение изотермы химической реакции; е) уравнение изобары химической реакции в дифференциальной и интегральной формах. Какую зависимость выражает каждое из написанных уравнений?
7. Какой знак имеет изменение энтальпии в следующих процессах: а) сгорание водорода; б) конденсация водяного пара; в) разложение воды на водород и кислород; г) испарение ацетона; д) замерзание воды; е) растворение хлорида калия в воде; ж) разложение молекулярного водорода на атомарный?
8. Какой знак имеет стандартная теплота образования: а) жидкой воды; б) газообразной воды? Какая из указанных величин больше по абсолютному значению? Почему?
9. Пользуясь таблицами термодинамических величин, рассчитайте тепловые эффекты реакций при стандартных условиях: а) $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; б) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$; в) $2\text{NO}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$; г) $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{CHCl}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$.
10. Стандартная теплота сгорания жидкого бензола равна $-3280 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, теплоты сгорания: $\Delta H_{\text{сгор}}^0(C_{\text{тв}}) = -383 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $\Delta H_{\text{сгор}}^0 = -286 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равна стандартная теплота образования жидкого бензола?
11. На рис. 52 представлен график изменения изобарных теплоемкостей C_p для исходных веществ и продуктов двух реакций. Покажите

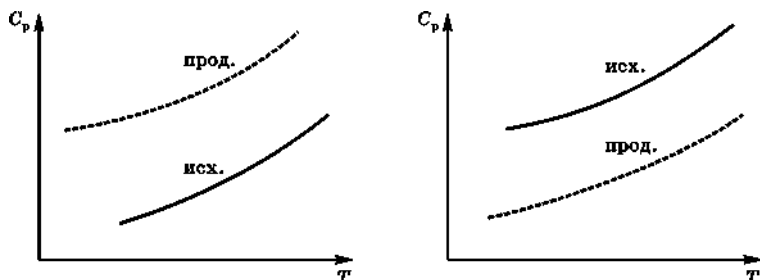


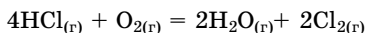
Рис. 52

Зависимость изобарных теплоемкостей от температуры

графически, как изменяются тепловые эффекты этих реакций при повышении температуры.

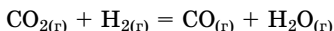
12. Теплота сгорания газообразного аммиака при стандартных условиях равна — 499,31 кДж·моль⁻¹, теплота образования водяного пара — 241,84 кДж·моль⁻¹. Вычислите стандартную теплоту образования аммиака.
13. Объясните, почему тепловые эффекты реакций нейтрализации соляной и азотной кислот гидроксидом калия одинаковы, но отличаются от теплоты нейтрализации уксусной кислоты? В каком случае теплота нейтрализации больше? Почему?
14. В каком случае необходимо затратить больше теплоты: при нагревании 1 г железа от 100°C до 101°C или от 200°C до 201°C ?
15. Расположите следующие системы в порядке увеличения энтропии: а) 1 моль H₂O_(г) при 100°C и 1 атм.; б) 1 моль H₂O_(тв) при 0°C и 1 атм.; в) 1 моль H₂O_(г) при 120°C и 1 атм.; г) 1 моль H₂O_(ж) при 25°C и 1 атм.; д) 1 моль H₂O_(ж) при 0°C и 1 атм.; е) 1 моль H₂O_(г) при 150°C и 1 атм.
16. Каково изменение энтропии: а) при превращении 1 моля льда в воду при 0°C; б) при охлаждении 5 молей жидкой воды от температуры кипения до температуры замерзания при 1 атм.; в) при конденсации 1 моля паров ртути при температуре кипения (630 К), если ее теплота испарения 59,36 кДж·моль⁻¹; г) при охлаждении 4,4 г газообразного диоксида углерода от 600 до 300 К (средняя молярная теплоемкость в этом интервале температур равна 37,07 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).
17. Рассчитайте изменение стандартной энтропии в результате следующих реакций: а) C₆H_{12(г)} + 9O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 6H₂O_(г); б) 2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}; в) N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}; г) C₂H_{2(г)} + 2H_{2(г)} = C₂H_{6(г)}.
18. Укажите знак ΔS для реакций: а) NH_{3(г)} + HCl_(г) = NH₄Cl_(тв); б) COCl_{2(г)} = CO_(г) + Cl_{2(г)}; в) PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)} = PCl_{5(г)}.
19. Пользуясь значениями стандартных изобарных теплоемкостей и считая их не зависящими от температуры, рассчитайте, как изменится тепловой эффект следующих реакций при нагревании на 100 К: а) 2NO_(г) + O₂ = 2NO_{2(г)}; б) C₂H_{4(г)} + H_{2(г)} = C₂H_{6(г)}; в) 2N₂O_(г) = 2N_{2(г)} + O_{2(г)}; г) 2NO_{2(г)} = N₂O_{4(г)}.
20. Сформулируйте условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся: а) увеличением энтропии и энтальпии; б) уменьшением энтальпии и энтропии; в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии; г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии.
21. Для каких условий справедливо уравнение $\Delta H = T \cdot \Delta S$?
22. Определите возможность самопроизвольного протекания при стандартных условиях реакций, для которых: а) $\Delta H^0 = -50$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +18$ Дж·К⁻¹/моль; б) $\Delta H^0 = +40$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -30$ Дж·К⁻¹/моль; в) $\Delta H^0 = -72$ кДж/моль, $\Delta S^0 = 20$ Дж·К⁻¹/моль.
23. Для некоторой реакции $\Delta H^0 = 100$ кДж/моль, а $\Delta S^0 = 40$ Дж·К⁻¹/моль. При какой температуре установится равновесие, если ΔH и ΔS от температуры не зависят?

24. Тепловой эффект некоторой реакции $\Delta H^0 = +50$ кДж/моль и не зависит от температуры, при температуре 1250 К в системе установилось равновесие. Чему равно изменение энтропии в ходе этой реакции?
25. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса для одной реакции $\Delta G_1^0 = -35$ кДж/моль, а для другой $\Delta G_2^0 = -25$ кДж/моль. Какая из двух реакций характеризуется большей величиной константы равновесия? Какая реакция протекает полнее?
26. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса для реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$ равно $-25,21$ кДж·моль⁻¹. Рассчитайте величину константы равновесия.
27. Константа равновесия реакции



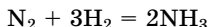
при 100 К равна $6,02 \cdot 10^{-7}$. Чему равно изменение свободной энергии Гиббса при этой температуре?

28. Для реакции $\text{N}_{2\text{O}_{4(\text{г})}} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ изменение свободной энергии Гиббса при температуре 1000 К $\Delta G_{1000} = 6,29$ кДж/моль. Парциальные давления газов в смеси: $P_{\text{N}_{2\text{O}_4}} = 3,7$ атм., $P_{\text{NO}_2} = 1,5$ атм. В каком направлении будет протекать самопроизвольно эта реакция?
29. Константа равновесия K_p реакции



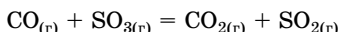
при 1100 К и 1200 К равна соответственно 0,25 и 0,36. Определите тепловой эффект этой реакции.

30. Константа равновесия реакции



при 300 К равна $6,0 \cdot 10^{-3}$. Стандартная теплота образования аммиака равна $-46,2$ кДж·моль⁻¹. Считая тепловой эффект реакции не зависящим от температуры, рассчитайте константу равновесия при 350 К.

31. Стандартный тепловой эффект реакции



равен $-184,8$ кДж/моль, а стандартное изменение энтропии равно $8,18$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Полагая, что теплоемкости реагирующих веществ постоянны, вычислите константу равновесия K_p при 298 К и 400 К.

Изучив эту главу, вы должны

а) знать:

- основные термодинамические функции: теплоту, работу, внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы;
- виды термодинамических процессов;
- сущность первого закона термодинамики, его математическое выражение и применение к различным процессам;

- причины возникновения тепловых эффектов, сущность закона Гесса и следствий из него, тепловые эффекты различных процессов;
 - сущность теплоемкости и ее виды;
 - смысл и математическое выражение закона Кирхгофа;
 - сущность и математические выражения второго закона термодинамики;
 - сущность энтропии и ее статистическую природу;
 - как использовать второй закон термодинамики для предсказания возможности самопроизвольных процессов в изолированной системе, изобарно-изотермических и изохорно-изотермических;
 - уравнение изотермы химической реакции и возможность его использования;
 - уравнение изобары химической реакции и его применение;
- б) уметь рассчитывать:*
- тепловые эффекты реакций при стандартных условиях и при любой заданной температуре;
 - изменение энтропии при изменении температуры, при фазовых переходах, в результате химической реакции;
 - изменение свободной энергии Гиббса при заданной температуре;
 - константу химического равновесия при заданной температуре.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

12.1.

ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Изучив основы химической термодинамики, мы знаем, как с помощью расчетов установить принципиальную возможность самопроизвольного протекания химической реакции и степень превращения исходных веществ. Однако такая *термодинамическая* характеристика не дает полного представления о данной реакции. Так, например, термодинамический расчет показывает, что водород и хлор при стандартных условиях должны самопроизвольно вступать в реакцию, которая приведет к образованию хлороводорода. В действительности смесь этих газов может храниться в темноте очень долго и никаких признаков химического взаимодействия мы не обнаружим. Если на эту смесь направить ультрафиолетовое излучение, реакция произойдет мгновенно и полностью. Некоторые химические реакции завершаются в течение долей секунды, другие продолжаются десятками и сотнями лет. Для того чтобы практически использовать ту или иную реакцию, необходимо знать факторы, от которых зависит ее скорость.

Химическая кинетика — это область химической науки, которая изучает скорость химических реакций и влияющие на нее факторы.

Химическая кинетика изучает также *механизмы химических реакций*. Некоторые реакции протекают в одну стадию, в них участвуют только частицы, входящие в стехиометрическое уравнение реакции. Такие реакции называются *простыми*, или *элементарными*. Так, если известно, что реакция $A + B = AB$ является элементарной, это означает, что она протекает в результате столкновения молекул A и B .

Большинство химических реакций являются *сложными*, т. е. протекают в несколько стадий. Так, например, образование воды из смеси газообразных водорода и кислорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ состоит, по крайней мере, из восьми различных стадий. Для

сложных реакций стехиометрическое уравнение не дает представления о реально протекающих в системе процессах. Изучить механизм химической реакции — это значит выяснить ту реальную последовательность простых реакций, которые приводят к образованию конечных продуктов.

Итак, химическая кинетика — это наука о скоростях и механизмах химических реакций.

12.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Термин *скорость реакции* означает скорость, с которой образуются продукты реакции, либо скорость, с которой расходуются исходные вещества. Скорость реакции измеряется изменением количества вещества в единице объема в единицу времени

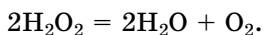
$$v = \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta \tau}. \quad (12.1)$$

Но количество вещества в единице объема — это молярная концентрация c , значит

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}. \quad (12.2)$$

Таким образом, *скорость реакции измеряется изменением концентрации реагирующего вещества за единицу времени.*

В ходе реакции ее скорость не остается постоянной: она максимальна в начальный момент и далее постепенно уменьшается. Рассмотрим в качестве примера реакцию разложения пероксида водорода:



Установка, с помощью которой может быть изучена скорость этой реакции, представлена на рис. 53. За изменением скорости реакции можно следить, измеряя через равные промежутки времени объем выделившегося газа.

Пробирка 1 заполняется раствором пероксида водорода и помещается в термостат 4, настроенный на заданную температуру. Уравнительный сосуд 3 и бюретка 2 заполняются водой. Через 30 минут в пробирку вводится катализатор и пробирка

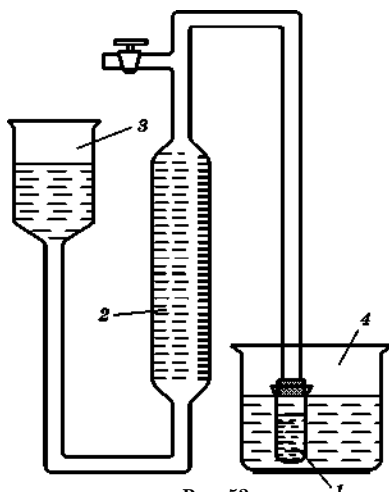


Рис. 53
Схема установки для измерения скорости реакции

закрывается пробкой. Кран в течение 1 минуты держат открытым (для вытеснения воздуха), затем его закрывают, соединив пробирку 1 с бюреткой. Устанавливают одинаковые уровни воды в уравнительном сосуде и бюретке и производят замер объема выделившегося газа. Замеры повторяют через определенные промежутки времени, каждый раз устанавливая одинаковый уровень жидкости.

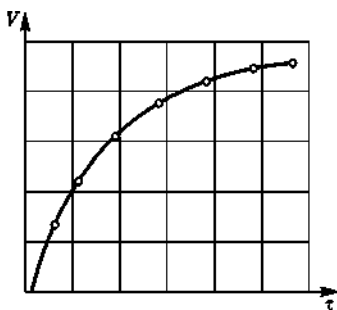


Рис. 54
Кривая скорости
химической реакции

На рис. 54 представлена графически зависимость выделившегося объема кислорода от времени. Этот график называется *кривой скорости*. Поскольку скорость постоянно меняется, выражение (12.2.) справедливо для *средней скорости* реакции за период времени $\Delta\tau$. Если взять бесконечно малый отрезок времени $d\tau$, получим выражение для *мгновенной скорости* в любой конкретный момент времени:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}. \quad (12.3)$$

Графически мгновенная скорость реакции определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой скорости в соответствующий момент времени (рис. 54). Из графика видно, что с течением времени наклон касательной уменьшается и становится равным нулю, когда реакция прекращается.

О скорости реакции можно судить, измеряя концентрацию как продуктов реакции, так и исходных веществ. В первом случае с течением времени концентрация увеличивается и производная $dc/d\tau$ имеет знак «+». Во втором случае концентрация постепенно уменьшается и производная отрицательна. Но скорость реакции в любом случае — величина положительная. Поэтому в зависимости от выбранного способа измерения скорости перед производной ставится знак «+» или «-». Размерность скорости реакции — концентрация $\cdot$ время⁻¹.

12.3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

В приведенном выше примере скорость реакции измеряли путем определения зависимости объема выделившегося газа от времени. Опытные данные о скоростях реакций можно получать измерением других величин.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Если в ходе реакции изменяется общее количество газообразных веществ, то за ее протеканием можно наблюдать, измеряя давление газа при постоянном объеме. В тех случаях, когда одно из исходных веществ или один из продуктов реакции окрашены, за ходом реакции можно следить, наблюдая изменение окраски раствора. Другим оптическим методом является изменение вращения плоскости поляризации света (если исходные вещества и продукты реакции обладают различной вращающей способностью).

Некоторые реакции сопровождаются изменением числа ионов в растворе. В таких случаях скорость реакции можно изучать путем измерения электрической проводимости раствора.

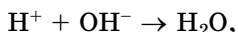
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

За ходом реакции можно следить, измеряя во времени концентрацию одного из участников реакции с помощью разнообразных методов химического анализа. Реакцию проводят в термостатированном сосуде. Через определенные промежутки времени из сосуда отбирают пробу раствора (или газа) и определяют концентрацию одного из компонентов. Для получения надежных результатов важно, чтобы в пробе, отобранной для анализа, реакция не происходила. Это достигается путем химического связывания одного из реагентов, резким охлаждением или разбавлением раствора.

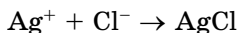
12.4. ФАКТОРЫ, ОТ КОТОРЫХ ЗАВИСИТ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Экспериментальные исследования показывают, что скорость реакции зависит от нескольких факторов. Рассмотрим влияние этих факторов вначале на качественном уровне.

1. *Природа реагирующих веществ.* Из лабораторной практики мы знаем, что нейтрализация кислоты основанием



взаимодействие солей с образованием малорастворимого соединения



и другие реакции в растворах электролитов происходят очень быстро.

Время, необходимое для завершения таких реакций, измеряется в миллисекундах и даже в микросекундах. Это вполне понятно, так как сущность таких реакций состоит в сближении и соединении заряженных частиц с зарядами противоположного знака.

В противоположность ионным реакциям взаимодействие между ковалентно связанными молекулами обычно протекает гораздо медленнее. Ведь в ходе реакции между такими частицами должен произойти разрыв связей в молекулах исходных веществ. Для этого сталкивающиеся молекулы должны обладать определенным запасом энергии. Кроме того, если молекулы достаточно сложны, для того чтобы произошла между ними реакция, они должны быть определенным образом ориентированы в пространстве.

2. *Концентрация реагирующих веществ.* Скорость химической реакции, при прочих равных условиях, зависит от числа столкновений реагирующих частиц в единицу времени. Вероятность столкновений зависит от количества частиц в единице объема, т. е. от концентрации. Поэтому скорость реакции увеличивается с повышением концентрации.

3. *Физическое состояние веществ.* В гомогенных системах скорость реакции зависит от числа столкновений частиц в *объеме раствора* (или газа). В гетерогенных системах химическое взаимодействие происходит *на поверхности раздела фаз*. Увеличение площади поверхности твердого вещества при его измельчении облегчает доступ реагирующих частиц к частицам твердого вещества, что приводит к существенному ускорению реакции.

4. *Температура* оказывает существенное влияние на скорость разнообразных химических и биологических процессов. При увеличении температуры повышается кинетическая энергия частиц, а следовательно, увеличивается доля частиц, энергия которых достаточна для химического взаимодействия.

5. *Стерический фактор* характеризует необходимость взаимной ориентации реагирующих частиц. Чем сложнее молекулы, тем меньше вероятность их должной ориентации, тем меньше эффективность столкновений.

6. *Наличие катализаторов.* Катализаторами называются вещества, в присутствии которых изменяется скорость химической реакции. Вводимые в реакционную систему в небольших количествах и остающиеся после реакции неизменившимися, они способны чрезвычайно менять скорость процесса.

Основные факторы, от которых зависит скорость реакции, будут подробнее рассмотрены ниже.

12.5. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

Молекулярностью называется число частиц, принимающих участие в простой реакции или в отдельной стадии сложной реакции.

Если известно, что реакция является простой, то о ее молекулярности можно судить по стехиометрическому уравнению. Реакция $A \rightarrow B$ называется *одномолекулярной*, или *мономолекулярной*. Реакция $A + B \rightarrow AB$ называется *бимолекулярной*, а $A + 2B \rightarrow AB_2$ — *тримолекулярной*. Как правило, молекулярность реакции бывает равна единице или двум, тримолекулярные реакции встречаются редко, а реакций с более высокой молекулярностью не бывает, так как вероятность столкновения четырех молекул близка к нулю.

Если реакция является сложной, можно говорить лишь о молекулярности отдельных стадий, представление о молекулярности полной реакции не имеет смысла.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ПРОСТОЙ РЕАКЦИИ

Кинетическим уравнением называется математическое выражение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ. Для простых реакций эта связь выражается *законом действия масс* (Гульдберг и Вааге, 1864–1867): *скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций всех реагентов, каждая из которых возведена в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту*.

Таким образом, для мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$, $v = k \cdot c_A$, где c_A — молярная концентрация вещества А. Для бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow AB$, $v = k \cdot c_A \cdot c_B$, а для тримолекулярной реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$, $v = k \cdot c_A \cdot c_B^2$.

Закон действия масс имеет строгое математическое обоснование. Чтобы молекулы А и В столкнулись, они должны одновременно оказаться в одной точке пространства. Вероятность того, что там окажется молекула А пропорциональна количеству (или концентрации) молекул А. Вероятность того, что в данной точке окажется молекула В пропорциональна c_B . Но вероятность сложного события (т. е. столкновения А и В) равна произведению

вероятностей простых событий, поэтому $v = k \cdot c_A \cdot c_B$. Точно так же для тримолекулярной реакции

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_B = k \cdot c_A \cdot c_B^2.$$

В приведенных кинетических уравнениях коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости химической реакции*. Константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры, для гетерогенных реакций — от площади поверхности раздела фаз, и изменяется в присутствии катализаторов. Из кинетических уравнений следует, что *константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице*.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ

Теперь рассмотрим сложную реакцию $A + 2B \rightarrow AB_2$. Предположим, что она состоит из двух стадий, протекающих с различными скоростями:

1. $A + B \rightarrow AB$ (быстрая стадия)
2. $AB + B \rightarrow AB_2$ (медленная стадия)

Скорость сложной реакции всегда определяется скоростью самой медленной стадии.

Медленную стадию поэтому называют *скоростьюопределяющей* или *лимитирующей* стадией.

Если рассматриваемая реакция имеет такой механизм, как мы предположили, то лимитирующей стадией будет вторая, а скорость реакции будет пропорциональна первой степени концентрации c_B , а не c_B^2 , как это следует из общего стехиометрического уравнения реакции. Если бы медленной стадией была первая, то наблюдаемая скорость реакции была бы пропорциональна произведению концентраций A и B . А если обе стадии протекают с одинаковыми скоростями? А если реакция состоит из пяти стадий, каждая из которых имеет свою скорость? Мы подходим к выводу, что, *изучая экспериментально зависимость скорости реакции от концентрации различных реагентов, можно сделать выводы о реальном механизме сложной реакции*.

Возвращаясь к реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$, мы можем предвидеть, что ее скорость должна зависеть от концентраций A и B , однако характер этой зависимости может быть установлен только опытным путем. Кинетическое уравнение сложной реакции имеет вид

$$v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}.$$

Величина n_1 называется порядком реакции по веществу А, n_2 — порядком реакции по веществу В, а сумма $n_1 + n_2$ — общим порядком реакции. Итак, *порядок реакции — это сумма показателей степени при концентрациях в кинетическом уравнении реакции.*

Порядок реакции невозможно определить по стехиометрическому уравнению реакции, он может быть найден только экспериментально. Порядок реакции, в отличие от молекулярности, может быть величиной как целой, так и дробной. Для простых реакций порядок совпадает с молекулярностью.

ИНТЕГРИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ

В общем виде кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$-\frac{\Delta c}{\Delta \tau} = k \cdot c,$$

где c — концентрация исходного вещества, поэтому перед производной ставится знак «-». Проинтегрируем это уравнение:

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot d\tau; \quad -\ln c = k\tau + B.$$

Обозначим начальную концентрацию вещества через c_0 . Постоянная интегрирования $B = -\ln c_0$. Тогда

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c}. \quad (12.4)$$

Кинетическое уравнение реакции второго порядка:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_1 \cdot c_2.$$

Считая концентрации реагентов одинаковыми $c_1 = c_2 = c$, можем записать

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{c^2} &= k \cdot d\tau; \quad \frac{1}{c} = k\tau + B; \quad B = \frac{1}{c_0}; \\ k &= \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \end{aligned} \quad (12.5)$$

Зная величину константы скорости реакции первого или второго порядка, по уравнению (12.4) или (12.5) можно рассчитать концентрацию исходного вещества в момент времени τ . Наоборот, измеряя концентрацию исходного вещества через определенные промежутки времени по одному из этих уравнений (в зависимости

от порядка реакции), можно рассчитать константу скорости. Из уравнения (12.4) следует, что размерность константы скорости реакции первого порядка — время⁻¹. Константа скорости реакции второго порядка (см. 12.5) имеет размерность: концентрация⁻¹·время⁻¹. Если концентрация берется в моль/дм³, константа скорости для реакции второго порядка будет выражаться в дм³·моль⁻¹·с⁻¹.

ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

Периодом полупревращения называется время, в течение которого в реакцию вступит половина исходного количества вещества.

Подставив в уравнение (12.4.) величину $c = c_0/2$, получим

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (12.6)$$

Период полупревращения реакции первого порядка связан только с величиной константы скорости и не зависит от начальной концентрации вещества.

Радиоактивный распад ядер является типичным примером превращений, протекающих по первому порядку. Как отмечалось в главе 3, каждый радиоактивный изотоп характеризуется определенной величиной *периода полураспада*, который связан с константой скорости распада уравнением (12.6).

Для реакции второго порядка, подставив в уравнение (12.5) $c = c_0/2$, получим

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \quad (12.7)$$

Таким образом, для реакции второго порядка период полупревращения уменьшается с увеличением начальной концентрации реагентов.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Определение порядка реакции открывает возможности выяснения вероятного механизма химического процесса. Для определения порядка реакций применяются различные методы.

1. Метод подстановки (аналитический метод).

Экспериментально находят концентрации одного из веществ c через разные промежутки времени от начала реакции. Значения c и начальной концентрации c_0 подставляют в уравнение (12.4) и рассчитывают константу скорости. Если величина k ,

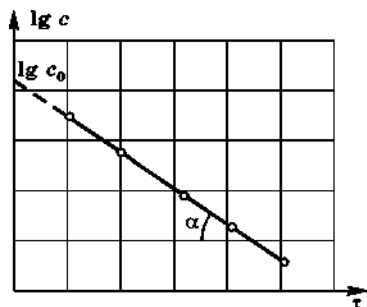


Рис. 55
Зависимость $\lg c$ от времени
для реакции первого порядка

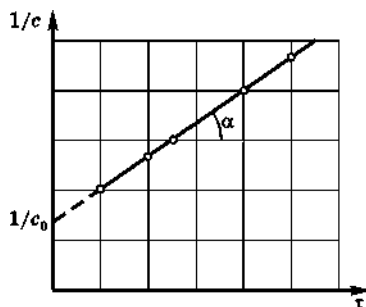


Рис. 56
Зависимость $1/c$ от времени
для реакции второго порядка

вычисленная для разных моментов времени, остается практически постоянной, это говорит о том, что реакция первого порядка. Если значения k не сохраняют постоянного значения, величины c и c_0 подставляют в уравнение (12.5). Постоянство значений k свидетельствует о втором порядке реакции.

2. Графический метод.

Из уравнения (12.4) следует, что график зависимости $\ln c$ от времени должен иметь вид прямой линии (рис. 55). Тангенс угла наклона прямой по отношению к оси абсцисс равен k , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат равен $\ln c_0$.

Из уравнения (12.5) следует, что зависимость $1/c$ от времени выражается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным k (рис. 56). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/c_0$.

Для определения порядка реакции графическим методом полученные экспериментально значения c наносят на график в координатах « $\ln c - \tau$ ». Если получается прямая линия, это означает, что реакция имеет первый порядок.

Если в этих координатах прямая линия не получается, строят график $1/c = f(\tau)$. График, подобный представленному на рис. 56, говорит о том, что данная реакция второго порядка.

3. По периоду полупревращения.

Проводят реакцию при различных начальных концентрациях вещества c_0 и определяют период полупревращения. Если реакция имеет первый порядок, период полупревращения при разных c_0 будет одним и тем же. Если период полупревращения обратно пропорционален начальной концентрации, реакция имеет второй порядок. Зная порядок реакции, можно рассчитать константу скорости по уравнению (12.6) или (12.7).

12.6. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Константа скорости, а значит и скорость химической реакции при повышении температуры увеличивается.

ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

На основании результатов экспериментальных исследований в конце XIX века было сформулировано следующее эмпирическое правило: *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.*

Математически правило Вант-Гоффа выглядит так:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}, \quad (12.8)$$

где v_1 — скорость реакции при температуре t_1^0 ; v_2 — скорость реакции при температуре t_2^0 ; γ — температурный коэффициент скорости, равный $2 \div 4$, для разных реакций.

Для того чтобы представить себе, насколько сильным является влияние температуры, рассмотрим п р и м е р.

Некоторая реакция при температуре 20°C завершается в течение 10 часов. Температурный коэффициент $\gamma = 2$. Рассчитаем, сколько времени потребуется для окончания этой реакции при 100°C .

Из уравнения (12.8.)

$$\frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{100-20}{10}} = 2^8 = 256.$$

Время, необходимое для завершения этой реакции, составляет $600 : 256 = 2,3$ минуты.

Чем же объяснить столь сильное влияние температуры?

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Теория активных столкновений была выведена из кинетической теории газов. Согласно этой теории, для того, чтобы между веществами A и B произошла реакция, их молекулы должны столкнуться. Частота столкновений Z пропорциональна произведению концентраций $c_A \cdot c_B$. Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, скорость реакции равнялась бы частоте столкновений. Частота Z была рассчитана теоретически. Константа скорости бимолекулярной реакции была бы порядка $10^{21} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. все реакции протекали бы мгновенно. В действительности известно, что скорости реакций

могут быть разными. В связи с этим Аррениус высказал положение: *столкновение может приводить к реакции только в том случае, если энергия сталкивающихся молекул равна или больше некоторой минимальной энергии. Минимальная энергия, которая необходима для химического взаимодействия, получила название энергии активации E_A .*

Теория активных столкновений позволяет вывести математическое соотношение между скоростью реакции, частотой столкновений и вероятностью того, что энергия молекул превосходит величину E_A . Это математическое выражение получило название *уравнения Аррениуса*:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (12.9)$$

где k — константа скорости реакции; E_A — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; Z — предэкспоненциальный множитель, характеризующий число столкновений.

Множитель $e^{-\frac{E_A}{RT}}$, называемый *экспоненциальным*, характеризует долю активных столкновений от их общего числа. Мы видим, что доля активных столкновений, а значит, и *константа скорости тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура.*

Выше отмечалось, что в тех случаях, когда в реакции участвуют сложные молекулы, существенную роль играет взаимная ориентация молекул, которая характеризуется *стерическим фактором P* . Поэтому в общем случае уравнение Аррениуса выглядит так:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (12.10)$$

Чем сложнее участвующие в реакции молекулы, тем меньше P , а значит, и скорость реакции.

Энергию активации можно рассматривать как некоторый энергетический барьер, который должны преодолеть сталкивающиеся молекулы реагентов. Известно, что молекулы газа обладают различной кинетической энергией, причем при каждой температуре существует вполне определенное распределение молекул по их кинетической энергии, называемое *распределением Максвелла–Больцмана*. Согласно этому закону, всегда существуют молекулы с высокой энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера.

На рис. 57 N_0 — общее число молекул в системе; N — число молекул, обладающих данной энергией E , E_A — энергия активации, а заштрихованная площадь характеризует число активных

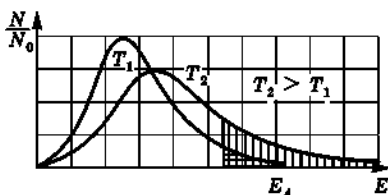


Рис. 57
Распределение молекул
по кинетической энергии

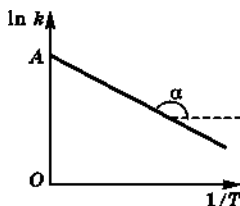


Рис. 58
Зависимость $\ln k$ от $1/T$

молекул. С увеличением температуры кривая распределения смещается вправо и существенно увеличивается доля активных молекул. Таким образом, *увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с увеличением доли числа активных молекул.*

Уравнение Аррениуса можно также представить в следующем виде:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (12.11)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости соответственно при температурах T_1 и T_2 ; E_A — энергия активации.

С помощью этого уравнения можно рассчитать:

- а) k_2 если известны E_A и k_1 ;
- б) энергию активации, если известны константы скорости при двух температурах.

Выше мы рассмотрели эмпирическое правило Вант-Гоффа. Из уравнения (12.11) следует, что соотношение k_2/k_1 зависит от величины энергии активации. С помощью этого уравнения нетрудно показать, что правило Вант-Гоффа справедливо только для тех реакций, энергия активации которых находится в пределах 50–100 кДж/моль.

Величину энергии активации можно также определить графически. Из уравнения (12.11) следует, что график $\ln k = (1/T)$ представляет собой прямую линию (рис. 58), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен E_A/R .

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Теория активных столкновений учитывает только столкновения молекул реагентов, не рассматривая самого химического взаимодействия, которое происходит после столкновения.

Теория переходного состояния связывает энергию сталкивающихся молекул и их ориентацию с реакционной способностью. При сближении двух молекул между их электронными облака-

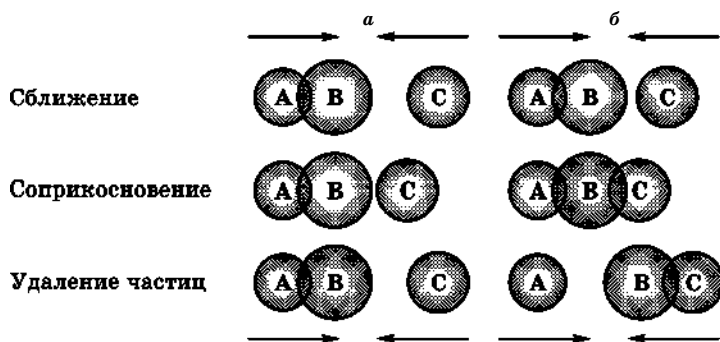


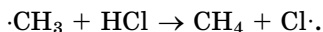
Рис. 59

Зависимость реакционной способности молекул от их энергии

ми возникает взаимное отталкивание. Скорость движения молекул уменьшается, их кинетическая энергия уменьшается и переходит в потенциальную энергию. Если молекулы обладают недостаточной кинетической энергией, они могут остановиться прежде, чем произойдет перекрывание электронных облаков, и затем разойтись (рис. 59а).

При столкновении быстрые молекулы преодолевают силы отталкивания, сближаются. Происходит перекрывание электронных облаков, создаются условия для перераспределения электронов и образования новых молекулярных орбиталей и, как следствие, для разрыва старых связей и возникновения новых (рис. 59б). При сближении таких частиц потенциальная энергия системы достигает максимума. В этот момент возникает сложное образование, состоящее из атомных ядер и связывающих электронов, называемое *активированным комплексом*, или *переходным состоянием*.

В дальнейшем, по мере превращения активированного комплекса в продукты реакции, потенциальная энергия системы уменьшается. В качестве примера на рис. 60 показано изменение потенциальной энергии системы в ходе реакции:



Горизонтальную ось на этой диаграмме называют координатой реакции.

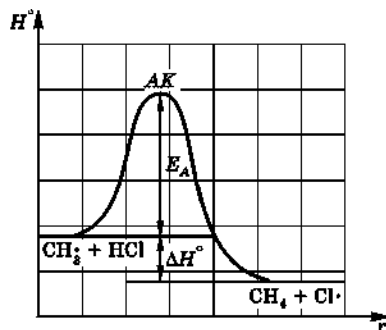


Рис. 60

Изменение потенциальной энергии системы в ходе реакции

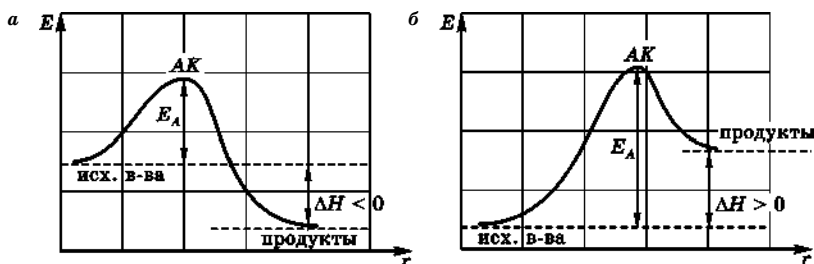


Рис. 61

Энергетические профили экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций

Активированный комплекс АК можно представить так:

$\text{H}_3\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$. Затем разрывается старая связь и возникает продукт реакции CH_4 . С точки зрения переходного состояния энергией активации называется тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул реагентов, который необходим для образования активированного комплекса.

На рис. 60 ΔH^0 — тепловой эффект реакции.

Обе теории — теория столкновений и теория переходного состояния — основываются на использовании представлений об энергии активации и удовлетворительно объясняют зависимость констант скорости от температуры. Но теория переходного состояния, которая рассматривает реагирующие частицы как единую систему, позволяет более точно представить картину протекания химической реакции на молекулярном уровне.

На рис. 61 показаны возможные соотношения между стандартными энтальпиями реагентов, активированного комплекса и продуктов реакции. Такую диаграмму называют *энергетическим профилем реакции*.

12.7. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Большая часть реакций, имеющих технологическое или биологическое значение, состоит из целого ряда стадий. Выявление механизма этих реакций — важная задача химической кинетики.

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цепные реакции играют важную роль во многих отраслях химии, в частности, в фотохимии, в органической химии, в процессах получения ядерной энергии. Сгорание топлива в двигателях внутреннего сгорания, крекинг углеводородного сырья, про-

цессы полимеризации — все это процессы, протекающие по цепному механизму. Характерной особенностью цепных реакций является участие в них активных частиц (свободных атомов, радикалов, возбужденных молекул и др.), которые, сталкиваясь с молекулами исходных веществ, образуют конечные продукты и новые активные частицы, которые вновь вступают в реакцию, и т. д. Цепные реакции протекают обычно с большой скоростью и часто имеют характер взрыва.

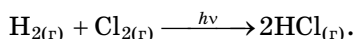
Цепная реакция состоит из трех стадий.

1. Стадия *инициирования*. На этой стадии под действием света, нагревания, радиоактивного излучения или благодаря присутствию в системе специальных веществ-инициаторов, образуются активные частицы, например, радикалы.

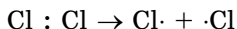
2. Стадия *развития цепи*. На этой стадии активные частицы взаимодействуют с исходными молекулами с образованием продуктов реакции и активных частиц. Стадия развития цепи состоит из многих тысяч и миллионов таких элементарных актов.

3. Стадия *обрыва цепи*. На этой стадии происходит разрушение активных частиц вследствие их столкновения между собой, со стенками сосуда или под действием специальных веществ — ингибиторов. На этом цепная реакция прекращается.

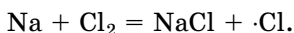
В качестве примера цепной реакции рассмотрим взаимодействие водорода с хлором, которое протекает со взрывом под действием света:



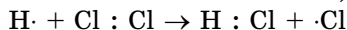
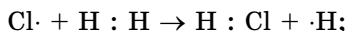
На стадии *инициирования* происходит разрыв ковалентной связи в молекуле хлора с образованием двух атомов, имеющих неспаренные электроны, т. е. радикалов:



Появление радикалов хлора, а, значит, и цепную реакцию, можно вызвать и в темноте, если ввести в смесь газов небольшое количество паров натрия, который будет взаимодействовать с хлором по уравнению

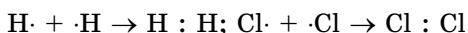


На стадии *развития цепи* протекают процессы:

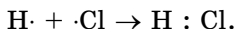


и так далее.

На стадии *обрыва цепи* реакция прекращается вследствие столкновения радикалов:



или



ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света.

При фотохимических реакциях энергия, необходимая для поддержания реакции или ее возбуждения, подводится в форме электромагнитных колебаний. К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез (синтез углеводов из диоксида углерода и воды в растениях), фотографический процесс, выцветание красок, люминесценция и др. К фотохимическим реакциям относится и взаимодействие водорода с хлором, рассмотренное выше.

Фотохимическое действие света состоит в том, что молекулы реагирующего вещества, поглощая кванты света, возбуждаются, т. е. увеличивается их внутренняя энергия и становятся реакционноспособными.

Фотохимические реакции можно разделить на две группы.

1. Реакции, которые термодинамически должны протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$), например, реакция водорода с хлором. Свет играет только роль возбудителя реакции, т. е. способствует преодолению потенциального барьера.

2. Реакции, термодинамически несамопроизвольные ($\Delta G > 0$). Для их проведения необходима затрата энергии извне, которая доставляется в форме электромагнитных колебаний.

К таким реакциям применим *закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна (1912): каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант излучения, вызывающего реакцию.*

В действительности часто наблюдаются кажущиеся отклонения от этого закона. Критерием его применимости является величина, называемая *квантовым выходом реакции*. *Квантовый выход реакции ϕ — это отношение числа молекул, вступивших в реакцию, к числу поглощенных квантов света.*

По закону эквивалентности, величина ϕ должна равняться единице, что в большинстве случаев имеет место.

Отклонения в большую сторону имеют место в случае цепных реакций — закону эквивалентности подчиняется только стадия

инициирования, а квантовый выход всей реакции оказывается очень большим. Так, для реакции водорода с хлором он может достигать миллиона.

Отклонения в сторону меньших значений наблюдаются в тех случаях, когда поглощаемые молекулами кванты света расходуются на какие-либо побочные процессы.

12.8. КАТАЛИЗ

Катализатором называется вещество, которое изменяет скорость реакции, но само в ходе процесса не расходуется.

Небольшое количество катализатора может изменять скорость превращения больших количеств реагирующих веществ. Катализ может быть положительным и отрицательным. Положительные катализаторы ускоряют реакции. Роль положительного катализатора состоит в том, что он изменяет механизм реакции, открывает новый путь протекания реакции, при котором *ниже энергия активации* (рис. 62). На рисунке E_A^1 — энергия активации в присутствии катализатора.

В результате увеличивается доля активных молекул и константа скорости реакции. Отрицательные катализаторы, называемые *ингибиторами*, препятствуют обычному пути протекания реакции, связывая промежуточные вещества и тем самым затрудняют протекание многостадийной реакции, замедляют ее.

Независимо от типа катализатора и химизма процесса катализаторам свойственны следующие особенности:

- 1) катализатор никак не меняет стехиометрическое уравнение реакции;
- 2) катализатор в равной степени изменяет скорости прямой и обратной реакции, т. е. изменяет скорость достижения равновесия.

Это означает, что *с помощью катализатора невозможно сместить равновесие*. Для объяснения механизма катализа С. Аррениус высказал предположение, что катализаторы образуют с реагирующими веществами нестойкие промежуточные соединения. Предположим, что реакция $A + B \rightarrow AB$ протекает медленно, а вещество K является катализатором. Согласно

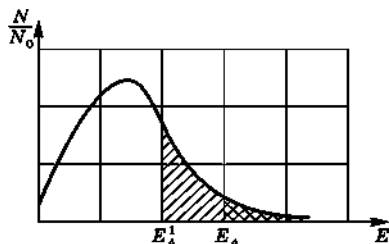
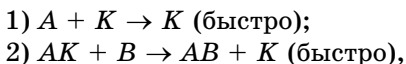


Рис. 62
Влияние положительного катализатора на скорость реакции

теории промежуточных соединений реакция состоит из двух стадий:



суммарно:

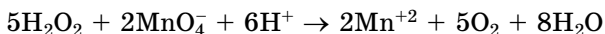


Таким образом, катализатор принимает участие в реакции: на одной стадии он расходуется, а на другой регенерируется.

Все катализаторы можно разделить на три группы: гомогенные, гетерогенные и биологические (ферменты).

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. Гомогенный катализ может быть в газовой фазе и в растворе. Примером первого типа процессов может служить каталитическое окисление сернистого газа в серный ангидрид в присутствии оксидов азота. Примерами гомогенного катализа в растворах могут служить кислотный катализ и основной катализ в реакциях синтеза различных органических соединений. Эти процессы сопровождаются присоединением или отщеплением протона на одной из стадий процесса. Гомогенный катализ в растворах часто осуществляется с использованием ионов переходных металлов. В этих случаях в качестве промежуточных соединений образуются комплексы соответствующих ионов с молекулами реагирующих веществ. Одним из видов гомогенного катализа является *автокатализ*. В этом случае катализатором является один из продуктов реакции. Например, окисление пероксида водорода перманганат-ионами



протекает медленно, но ионы Mn^{+2} ускоряют эту реакцию. Поэтому скорость реакции увеличивается по мере накопления ионов Mn^{+2} . Если нужно, чтобы реакция с самого начала протекала быстро, в реакционную среду следует ввести некоторое количество соли марганца (II).

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Примером гетерогенного катализа может служить окисление сернистого газа кислородом в присутствии твердого ванадиевого катализатора. Этот процесс лежит в основе производства серной кислоты контактным методом.

Все гетерогенные процессы протекают на поверхности раздела фаз и связаны с явлением *адсорбции*, т. е. накоплением молекул вещества на этой поверхности.

Для объяснения механизма гетерогенного катализа используется *адсорбционная* теория. Согласно этой теории процесс состоит из пяти стадий.

1. Диффузия молекул реагирующих веществ к поверхности катализатора.

2. Адсорбция молекул на поверхности катализатора.

3. Химическая реакция. В результате адсорбции химические связи в молекулах оказываются ослабленными, что облегчает химическое взаимодействие между ними на поверхности.

4. Десорбция продуктов реакции, т. е. удаление их с поверхности катализатора.

5. Диффузия молекул продуктов реакции от поверхности.

Скорость гетерогенных процессов, как мы знаем, зависит от величины поверхности раздела фаз. Поэтому гетерогенные катализаторы должны находиться в тонкоизмельченном состоянии.

Существуют вещества, которые, адсорбируясь на поверхности катализатора, снижают его активность. Такие вещества называются *каталитическими ядами*. Для того чтобы не происходило *отравления катализатора*, реагирующие вещества должны быть тщательно очищены от соответствующих примесей.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Ферменты (энзимы) — сложные белковые молекулы, которые ускоряют разнообразные химические реакции в биологических системах. Без действия ферментов большинство биохимических реакций протекало бы медленно, что затрудняло бы жизнедеятельность организмов.

Действие ферментов *E* принято объяснять образованием комплекса с молекулой *субстрата S*, т. е. вещества, участвующего в каталитическом процессе. Затем этот комплекс распадается на продукт реакции *P* и фермент:



Согласно существующим представлениям, молекула субстрата связывается с областью на поверхности фермента, называемой *активным центром*. Активность этого центра повышается в присутствии витаминов и некоторых микроэлементов: марганца,

меди, железа, никеля. Активность некоторых ферментов сильно зависит от присутствия так называемых *коферментов* — относительно небольших органических молекул, которые связываются с активными центрами фермента.

Основными свойствами ферментов являются селективность, эффективность, чувствительность к внешним условиям и каталитическим ядам. *Специфичность* ферментов может быть различной. Ферменты с низкой специфичностью катализируют группу реакций одного типа. Например, ферменты-липазы ускоряют гидролиз большинства сложных эфиров. Ферменты с высокой специфичностью катализируют только одну реакцию. Так, фермент уреазы ускоряет гидролиз мочевины, но не влияет на скорость гидролиза производных мочевины. *Эффективность* ферментов объясняется тем, что молекулы ферментов в процессе каталитических реакций регенерируются миллионы раз в минуту. Так, одна молекула фермента каталазы при 0°C разлагает за секунду 50 000 молекул пероксида водорода, снижая энергию активации этой реакции от 75 до 21 кДж/моль. Ферменты обладают максимальной эффективностью при температуре человеческого тела — около 37°C. При нагревании до 50–60°C они разрушаются и становятся неактивными. Ферменты очень чувствительны к каталитическим ядам. Например, в процессе брожения (ферментации) сахаров в спирт происходит отравление ферментов, содержащихся в дрожжах этанолом, и, если содержание последнего превышает 15,5%, брожение прекращается. Поэтому только с помощью ферментации не удастся получить вино или пиво с концентрацией этанола выше 15,5%.

Ферментативный катализ играет огромную роль в жизнедеятельности организмов. Благодаря ферментам в организме при температуре 36–37°C быстро образуются все необходимые вещества. Так, в пищеварительной системе благодаря ферментам (амилаза, мальтоза, пепсин, трипсин и др.) все питательные вещества — белки, жиры и углеводы превращаются в более простые продукты, легко усваиваемые организмом.

Ферментативный катализ широко используется в пищевой промышленности (хлебопечение, квашение, сыроделие, производство молочнокислых продуктов и др.). Здесь главную роль играют процессы брожения, в которых изменение химического состава происходит в результате жизнедеятельности тех или иных микроорганизмов — дрожжей, плесеней или соответствующих бактерий. Действующим началом в этих случаях являются различные ферменты, вырабатываемые этими микроорганиз-

мами. Этиловый спирт получается из гексоз $C_6H_{12}O_6$ с помощью ферментов, содержащихся в дрожжах. С помощью других микроорганизмов осуществляются уксуснокислое, молочнокислое, лимоннокислое и другие виды брожения. Благодаря ферментативному катализу получают такие ценные продукты, как ацетон и бутанол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов, среди которых главными являются:

- концентрации реагирующих веществ;
- природа химической связи;
- температура;
- присутствие катализаторов;
- взаимная ориентация молекул, если они являются сложными по составу.

Кроме того, если реакция протекает в гетерогенной системе, ее скорость зависит от величины поверхности раздела фаз. Влияние первого фактора — концентрации реагирующих веществ отражается основным законом кинетики:

$$v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}.$$

Число столкновений реагирующих частиц в единицу времени пропорционально произведению концентраций и, как правило, очень велико. Если бы все столкновения приводили к химическим превращениям, все химические реакции протекали бы мгновенно. В действительности это не так. Для того чтобы при столкновении молекул произошло химическое превращение, сталкивающиеся молекулы должны обладать определенной энергией, которая должна быть равна *энергии активации* данной реакции или превышать ее.

Увеличить количество активных молекул можно двумя путями: повышением температуры и снижением энергии активации.

Уменьшение величины энергии активации достигается применением подходящего катализатора. Следует напомнить, что в присутствии катализатора в равной степени изменяются скорости прямой и обратной реакций. Таким образом, используя катализатор, можно ускорить момент установления равновесия, но невозможно его сместить в ту или иную сторону.

Все перечисленные факторы, кроме первого, находят отражение в величине константы скорости, которая может быть рассчитана по уравнению Аррениуса.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем заключается кинетическая характеристика химической реакции?
2. Что такое «механизм химической реакции»?
3. Какова размерность скорости химической реакции?
4. Почему в уравнении мгновенной скорости реакции перед производной стоят два знака?
5. Что выражает кривая скорости реакции? Как по кривой скорости найти скорость реакции в данный момент времени?
6. Как по кривой скорости найти время полупревращения для данной реакции?
7. Какими методами можно изучать в лаборатории скорость реакции?
8. Перечислите факторы, от которых зависит скорость химической реакции.
9. Почему в выражении закона действия масс стоит произведение концентраций реагирующих веществ?
10. Может ли быть дробной величиной молекулярность реакции? Порядок реакции? В каких случаях молекулярность и порядок реакции совпадают?
11. Какая стадия сложной реакции называется лимитирующей?
12. Какова размерность констант скорости реакций первого и второго порядков?
13. Что нужно знать, чтобы рассчитать концентрацию реагента через 20 минут после начала реакции?
14. Выведите, какую размерность должна иметь константа скорости реакции третьего порядка.
15. Выведите интегральную форму кинетического уравнения реакции третьего порядка. Чему равен период полупревращения для такой реакции?
16. Какие вы знаете методы определения порядка реакции?
17. Какие вы знаете теории, объясняющие зависимость скорости реакции от температуры? В чем состоит их сходство и различие?
18. Из каких стадий складываются цепные реакции? Какие процессы называются фотохимическими?
19. Перечислите известные вам виды катализа. В чем состоят особенности каталитических процессов?
20. Какой катализ называется ферментативным? В чем состоят особенности ферментативного катализа?
21. Опытным путем найдено, что начальная скорость реакции между веществами А и В в зависимости от концентраций веществ изменяется следующим образом:

c_A , моль/дм ³	c_B , моль/дм ³	Начальная скорость, моль·дм ⁻³ ·мин ⁻¹
2	2	$4 \cdot 10^{-2}$
4	2	$8 \cdot 10^{-2}$
2	4	$8 \cdot 10^{-2}$

Напишите кинетическое уравнение для этой реакции. Чему равна константа скорости?

22. В ходе реакции $2A_{(г)} \rightarrow A_{2(г)}$ давление в системе изменялось так:

Время, мин	Давление, мм рт. ст.	Время, мин	Давление, мм рт. ст.	Время, мин	Давление, мм рт. ст.
0	632	30	530	60	484
10	590	40	512	70	471
20	555	50	497		

Определите порядок реакции и ее константу скорости.

23. Реакция $A \rightarrow B$ является реакцией первого порядка. Начальная концентрация $A = 0,5$ моль/дм³. Начальная скорость реакции составляет $2 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³·с⁻¹. Чему равна константа скорости?
24. Реакция $A + B \rightarrow AB$ является реакцией второго порядка. Начальные концентрации обоих веществ равны $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Начальная скорость реакции равна $4 \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻³·с⁻¹. Чему равна константа скорости?
25. Для реакции между веществами A и B были получены следующие значения начальной скорости:

Опыт	Концентрация, моль/дм ³		Начальная скорость, моль·дм ⁻³ ·с ⁻¹
	C_A	C_B	
1	0,1	0,2	0,1
2	0,1	0,4	0,4
3	0,1	0,6	0,9
4	0,2	0,6	1,8
5	0,4	0,6	3,6

Каков порядок реакции по каждому из веществ? Чему равен общий порядок реакции? Рассчитайте константу скорости.

26. Для некоторой реакции первого порядка период полупревращения $\tau_{1/2} = 2$ года. Сколько потребуются времени, чтобы концентрация исходного вещества уменьшилась в 10 раз?
27. Для некоторой реакции $A \rightarrow B$ получены следующие кинетические данные:

τ , с	0	400	800	1200	1600	2000
c_A , моль·дм ⁻³	0,8	0,58	0,4	0,28	0,2	0,14

- постройте кинетическую кривую;
- найдите начальную скорость реакции;
- определите графически порядок реакции;
- рассчитайте константу скорости реакции.

28. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow AB$ начальные концентрации $c_A = c_B = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ вещества расходятся на 20% за 20 минут. Найдите: а) константу скорости; б) через какое время вещества израсходуются на 80%; в) период полупревращения.
29. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при повышении температуры константа скорости изменяется следующим образом:

$T, \text{ К}$	645	714	769
$k, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	0,111	0,819

Найдите графическим и аналитическим методами энергию активации этой реакции.

30. Некоторая реакция при $t = 25^\circ\text{C}$ завершается за 2 часа. Через какое время закончится эта реакция при $t = 75^\circ\text{C}$, если ее температурный коэффициент равен 2?

Заканчивая изучение этой главы, вы должны

а) *знать*:

- понятия о средней и мгновенной скорости реакции;
- методы изучения скорости реакции;
- зависимость скорости элементарных и сложных реакций от концентрации;
- для чего определяют порядок реакции и какие методы для этого используют;
- зависимость скорости реакции от температуры;
- понятие «энергия активации», теории активных столкновений и переходного состояния;
- уравнение Аррениуса;
- сущность цепных и фотохимических реакций;
- понятие о катализе и виды катализа: гомогенный, гетерогенный, ферментативный,

б) *уметь*:

- определять по кинетической кривой мгновенную скорость реакции;
- рассчитывать концентрацию вещества в момент времени t для реакций первого и второго порядка;
- определять разными методами порядок реакции на основании экспериментальных данных;
- рассчитывать по уравнению Аррениуса константу скорости реакции;
- определять аналитически и графически энергию активации на основании данных о константах скорости при разных температурах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Еще М. В. Ломоносов отмечал, что существует взаимосвязь между химическими и электрическими явлениями.

В 1800 г. итальянский ученый А. Вольта создал первый химический источник тока — так называемый «вольтов столб». В этом же году английские химики Никольсон и Карлайл, пропуская через воду электрический ток, разлагали ее на водород и кислород. Через несколько лет английский ученый Г. Дэви предложил прикреплять железный лист к медной обшивке деревянных кораблей с целью защиты от коррозии.

Таким образом, около двух веков тому назад появились эксперименты, послужившие основой для возникновения новой науки — электрохимии, которая сейчас широко используется в различных областях науки и технологии.

13.1. ПРЕДМЕТ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Современная электрохимия развивается в нескольких направлениях. Прежде всего, это изучение процессов, связанных с превращением энергии, выделяемой при самопроизвольных химических процессах, в электрическую энергию. Такие превращения происходят в электрохимических системах, называемых *гальваническими элементами*. На основе этих исследований созданы разнообразные химические источники тока от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными болезнями, до водородных топливных элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли, и мощных батарей для электроавтомобилей.

Другое направление электрохимии связано с процессами, по существу противоположными процессам, протекающим в гальванических элементах. Речь идет об *электролизе* — химических

превращениях веществ под действием электрического тока. Электролиз лежит в основе выделения и очистки металлов, получения разнообразных химических веществ, нанесения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий, электрохимического полирования и фрезерования металлов и других важных процессов.

Третье направление связано с изучением коррозионных процессов и разработкой эффективных методов защиты металлов от коррозии.

Важными задачами электрохимии являются создание и совершенствование методов количественного анализа химических веществ, исследования и контроля химических процессов, разработки приборов для обнаружения и количественного определения вредных примесей в окружающей среде и т. д.

13.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

Проводники электрического тока бывают двух типов.

1. Проводники первого рода, или проводники с электронной проводимостью. К ним относятся все металлы.

2. Проводники второго рода, обладающие ионной проводимостью. Это растворы и расплавы электролитов.

Поскольку рассматриваемые в электрохимии процессы протекают, главным образом, в растворах электролитов, остановимся подробно на ионной проводимости.

ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

При растворении в воде кислот, оснований или солей образуются ионы, которые находятся в непрерывном беспорядочном движении. Если в раствор электролита погрузить два твердых электрода, соединенных с источником постоянного тока, движение ионов становится направленным — каждый ион перемещается по направлению к электроду с противоположным знаком заряда.

На скорость движения ионов в электрическом поле влияют следующие факторы.

1. Размер иона. Чем меньше ион, тем он более подвижен. Рассматривая этот фактор, необходимо помнить, что ионы в водном растворе гидратированы, а значит речь идет о размерах *гидратированного иона*. Например, свободный ион Li^+ меньше иона K^+ ,

однако первый ион обладает меньшей скоростью движения в растворе. Это связано с тем, что он в большей степени гидратирован.

2. Заряд иона. Скорость движения иона тем больше, чем выше его заряд. Однако следует иметь в виду, что с увеличением заряда увеличивается степень гидратации, значит уменьшается подвижность.

3. Природа растворителя. Чем больше вязкость растворителя, тем большее сопротивление испытывает ион, тем меньше его скорость.

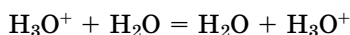
4. Напряженность электрического поля U , т. е. разность потенциалов между электродами E , деленная на расстояние между ними l :

$$U = \frac{E}{l}. \quad (13.1)$$

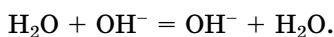
Для того чтобы исключить влияние последнего фактора, принято сравнивать скорости движения ионов при $U = 1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, называемые *абсолютными скоростями*.

Единица измерения абсолютной скорости: $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Влияние первых двух факторов можно проследить по таблице 10.

Из таблицы видно, что ионы H^+ и OH^- обладают значительно большей скоростью по сравнению с другими ионами. Это принято объяснять особым механизмом движения указанных ионов, называемым *эстафетным*. Сущность эстафетного механизма можно представить схематически так:



и



Т а б л и ц а 10

Абсолютные скорости ионов в водных растворах ($t = 25^\circ\text{C}$)

Катион	v_+	Анион	v_-
H^+	0,003620	OH^-	0,002050
K^+	0,000762	Br^-	0,000812
NH_4^+	0,000760	I^-	0,000796
Ag^+	0,000642	Cl^-	0,000791
Na^+	0,000520	NO_3^-	0,000740
Li^+	0,000388	CH_3COO^-	0,000424
Ba^{2+}	0,000659	SO_4^{2-}	0,000827
Ca^{2+}	0,000616	ClO_4^-	0,000705
Sr^{2+}	0,000616	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,001140
Mg^{2+}	0,000550		

Таким образом, между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды, а также между молекулами воды и гидроксид-ионами происходит обмен ионами H^+ . Эти процессы происходят с огромной скоростью — средняя продолжительность существования иона H_3O^+ составляет примерно 10^{-11} с. В отсутствие внешнего поля такой обмен протекает в любых направлениях. Под действием электрического поля передача ионов H^+ происходит направленно.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Из курса физики вы помните, что электрическое сопротивление любого проводника может быть рассчитано по формуле

$$R = \frac{\rho \cdot l}{s}, \quad (13.2)$$

где R — сопротивление в Ом; l — длина проводника, см; s — площадь поперечного сечения, см^2 ; ρ — удельное сопротивление, т. е. сопротивление проводника длиной 1 см с площадью поперечного сечения 1 см^2 .

В электрохимии принято пользоваться величинами, обратными указанным:

$$\frac{1}{R} = L. \quad (13.3)$$

Величина L называется *электрической проводимостью* и измеряется в Сименсах (См): $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$.

$$\frac{1}{\rho} = \kappa. \quad (13.4)$$

Величина κ называется удельной электрической проводимостью. Нетрудно вывести, что величина измеряется в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. На рис. 63 представлена кондуктометрическая ячейка, применяемая для измерения электрической проводимости. Она представляет собой сосуд 1 без дна, в который вставлены два платиновых электрода 2, помещаемые в исследуемый раствор 3. Из рисунка видно, что l — это расстояние между пластинами, а s — площадь пластины. Итак,

$$L = \frac{\kappa \cdot s}{l}; \quad \kappa = \frac{L \cdot l}{s}. \quad (13.5)$$

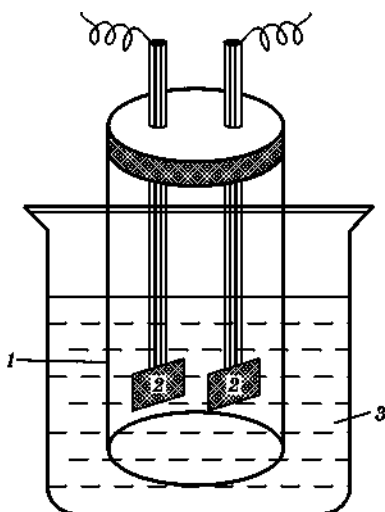


Рис. 63
Кондуктометрическая ячейка

Отношение $1/s$ называется *постоянной ячейки*. Измерив величину проводимости L данного электролита, можно рассчитать его удельную электрическую проводимость:

$$\kappa = LK. \quad (13.6)$$

Величину K определяют экспериментально. Для этого необходимо измерить электрическую проводимость L раствора, для которого κ известна. Обычно для этого используют растворы хлорида калия известной концентрации (0,02; 0,01 моль дм³), величины которых даны в приложении (табл. 9).

Из уравнения (13.5.) следует, что *удельная проводимость* — это электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя электродами площадью 1 см², находящимися на расстоянии 1 см.

Удельная электрическая проводимость раствора зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. На рис. 64 приведены графики зависимости κ от концентрации водных растворов некоторых электролитов при постоянной температуре. Из рисунка прежде всего следует, что при равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, так как в них содержится больше ионов-носителей электричества. В разбавленных растворах как сильных, так и слабых электролитов увеличение концентрации приводит к повышению проводимости, что связано с увеличением количества ионов. В области высоких концентраций наблюдается уменьшение κ . Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами. Для слабых электролитов указанный эффект связан с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов.

При повышении температуры удельная проводимость электролитов увеличивается:

$$\kappa_2 = \kappa_1[1 + \alpha(T_2 - T_1)]. \quad (13.7)$$

В этом уравнении κ_1 и κ_2 — удельные проводимости при температурах T_1 и T_2 , α — температурный коэффициент проводимости. Например, для солей $\alpha = 0,02$. Это означает, что повышение

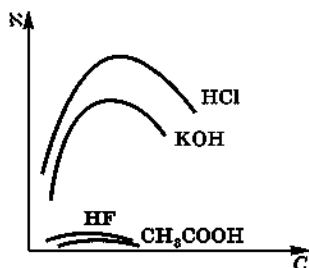


Рис. 64
Зависимость удельной проводимости от концентрации

температуры на один градус приводит к увеличению проводимости приблизительно на 2%. Связано это с тем, что при повышении температуры уменьшается степень гидратации и вязкость растворов.

Следует отметить, что, в отличие от электролитов, электрическая проводимость металлов при повышении температуры уменьшается.

МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Молярная проводимость связана с удельной проводимостью формулой

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}. \quad (13.8)$$

В этом выражении c — молярная концентрация раствора, моль·дм⁻³. Молярная проводимость выражена в См·см²·моль⁻¹. Итак, *молярная проводимость — это проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества при расстоянии между электродами, равном 1 см.*

Молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов с увеличением концентрации понижается. Характер зависимости от c для сильных и слабых электролитов различен, так как влияние концентрации обусловлено различными причинами.

Сильные электролиты. При небольших концентрациях зависимость молярной проводимости от концентрации выражается эмпирическим уравнением Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c}, \quad (13.9)$$

где b — определяемая опытным путем постоянная, а λ_0 — молярная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении или предельная молярная проводимость.

Таким образом,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \lambda_{c \rightarrow 0} = \lambda_0. \quad (13.10)$$

Приготовить раствор, концентрация которого равна нулю, невозможно. Величину λ_0 для сильных электролитов можно определить графически. Из уравнения (13.9) следует, что график зависимости $\lambda = f(\sqrt{c})$ для сильных электролитов представляет собой прямую линию (рис. 65, линия I). Если приготовить ряд растворов различной концентрации, измерить их проводимость L , рассчитать λ и построить график $\lambda = f(\sqrt{c})$, то, экстраполируя по-

лученную прямую на ось ординат ($c = 0$), можно определить λ_0 . Если учесть, что сильные электролиты независимо от концентрации раствора полностью диссоциированы, то приходим к выводу, что количество ионов, образуемых из 1 моля вещества, всегда одно и то же. Значит, от концентрации раствора зависит скорость движения ионов, с увеличением концентрации усиливается *торможение ионов*. Это явление, связанное с образованием вокруг каждого иона в растворе *ионной атмосферы*, состоящей преимущественно из ионов противоположного знака, мы рассматривали в главе 9 (см. рис. 44). С увеличением концентрации также увеличивается вязкость раствора. Существуют и другие причины замедления движения ионов в электрическом поле, на которых мы останавливаться не будем.

Если экспериментально определить величину λ для раствора данной концентрации и графически найти λ_0 , можно рассчитать величину коэффициента электропроводности f :

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (13.11)$$

Коэффициент f характеризует степень торможения ионов и при разбавлении раствора стремится к единице.

Слабые электролиты. Молярная проводимость слабых электролитов значительно меньше, чем для растворов сильных электролитов (рис. 65, линия II). Это связано с тем, что даже при низких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов мала. Повышение молярной проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано с увеличением степени диссоциации в соответствии с законом разбавления Оствальда (см. главу 9). С. Аррениус высказал предположение, что молярная проводимость слабого электролита связана с его степенью диссоциации выражением

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (13.12)$$

Таким образом, степень диссоциации слабого электролита можно рассчитать, если известна его предельная молярная проводимость λ_0 . Однако определить λ_0 графически путем экстраполяции графика $\lambda = f(\sqrt{c})$ нельзя, так как кривая (рис. 65, линия II) при уменьшении концентрации асимптотически приближается к оси ординат.

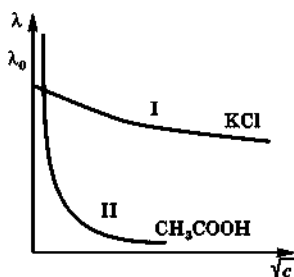


Рис. 65
Зависимость молярной
проводимости от c

Т а б л и ц а 11

Предельные подвижности ионов (см²·См·моль⁻¹) при 25°С

Катион	$\lambda_{0,+}$	Анион	$\lambda_{0,-}$
H ⁺	349,8	OH ⁻	198
K ⁺	73,5	I ⁻	76,8
Na ⁺	50,1	Br ⁻	78,4
Li ⁺	38,7	Cl ⁻	76,3
Ag ⁺	61,9	NO ₃ ⁻	71,4
Ba ²⁺	127,2	CH ₃ COO ⁻	40,9
Ca ²⁺	119,0	SO ₄ ²⁻	160,0
Mg ²⁺	106,1	[Fe(CN) ₆] ³⁻	297,3
		[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	444,0

Величину λ_0 можно определить с помощью закона *независимости движения ионов Кольрауша*: молярная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении раствора равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов.

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}. \quad (13.13)$$

Подвижности катиона и аниона пропорциональны абсолютным скоростям движения ионов (см. табл. 10).

$$\lambda_{0,+} = F \cdot v_+; \quad \lambda_{0,-} = F \cdot v_- \quad (13.14)$$

В этих формулах F — единица количества электричества, называемая фарадеем, равная 96494 кулонов (Кл). В таблице 11 приведены предельные подвижности некоторых ионов.

Следует отметить, что закон независимости движения ионов справедлив как для слабых, так и для сильных электролитов.

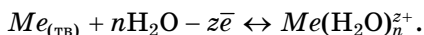
13.3. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Если погрузить металлическую пластинку в водный раствор соли того же металла, положительные ионы, находящиеся на поверхности металла (глава 5), гидратируются и некоторое количество ионов переходит в раствор. В результате этого перехода на пластинке образуется избыток электронов, она заряжается отрицательно. В то же время гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластины электроны,

образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластинке положительного заряда.

Таким образом, между металлическим электродом и раствором устанавливается состояние равновесия:



В зависимости от того, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, от положения приведенного равновесия находится знак и величина заряда поверхности.

Электрическое поле, возникающее вокруг электрода, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи электрода. Если металлическая пластина заряжается отрицательно (рис. 66), катионы, притягиваясь к поверхности, концентрируются вблизи нее. Анионы отталкиваются от поверхности и их концентрация вблизи электрода будет понижена. В результате раствор вблизи поверхности приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла — образуется *двойной электрический слой*.

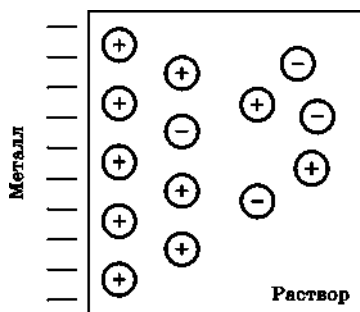


Рис. 66
Образование двойного
электрического слоя

Двойной слой имеет *диффузное строение* — это означает, что избыток катионов и недостаток анионов уменьшается по мере удаления от поверхности *постепенно*. Этому способствует тепловое движение частиц и взаимное отталкивание одноименных зарядов. Если поверхность металла заряжена положительно, наблюдается картина, обратная представленной на рис. 66. Итак, *при погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала, который принято называть электродным потенциалом*.

ФАКТОРЫ, ОТ КОТОРЫХ ЗАВИСИТ ВЕЛИЧИНА ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Как отмечалось в предыдущем параграфе, знак и величина потенциала зависят от положения равновесия между металлом и раствором.

Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

а) от природы металла. Чем большей химической активностью обладает данный металл, т. е. чем легче он растворяется, тем в большей степени равновесие смещено вправо — тем отрицательнее потенциал;

б) от концентрации ионов металла в растворе. Переход ионов металла в раствор происходит тем интенсивнее, чем меньше концентрация катионов в растворе. Наоборот, с увеличением концентрации раствора равновесие смещается влево и потенциал становится более положительным;

в) от температуры. С повышением температуры потенциал становится более положительным, т. е. равновесие смещается влево. Чтобы понять причины этого эффекта, необходимо учесть, что переход ионов в раствор связан с гидратацией, а гидратация — процесс экзотермический (вспомните принцип Ле Шателье).

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается *уравнением Нернста*.

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}. \quad (13.15)$$

В этом уравнении $\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}$ — электродный потенциал металла Me в растворе, содержащем катионы Me^{z+} ; $\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^0$ — стандартный, или нормальный, потенциал рассматриваемой системы; R — универсальная газовая постоянная; T — температура по шкале Кельвина; z — число электронов, участвующих в электродном процессе; F — фарадей, единица количества электричества; a — активность ионов металла в растворе.

Для разбавленных растворов коэффициент активности γ близок к единице (см. гл. 9) и вместо активности можно пользоваться концентрацией ионов c .

Если в уравнение (13.15) подставить значения постоянных R и F , принять температуру равной 298 К и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, получим

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}}. \quad (13.16)$$

Из уравнения (13.16) следует, что *стандартный электродный потенциал φ^0 — это потенциал электрода при стандартных условиях: $a = 1$ моль/дм⁻³, $T = 298,15$ К.*

Величина φ^0 характеризует химическую активность металла: чем активнее металл, тем отрицательнее его стандартный потенциал.

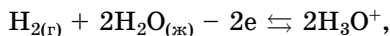
ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно — с помощью того или иного прибора можно измерить только разность потенциалов между двумя электродами. Для того чтобы получить численные значения потенциалов различных электродов и иметь возможность сравнивать их, нужно было какой-нибудь электрод выбрать в качестве эталона и по отношению к нему измерять все потенциалы. Таким эталоном является стандартный водородный электрод.

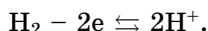
ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Схема водородного электрода представлена на рис. 67.

В раствор серной кислоты 1 погружают платиновую пластинку 2, покрытую платиновой чернью. Через раствор пропускают чистый водород. Платиновая чернь адсорбирует в большом количестве водород. Между адсорбированным водородом и ионами водорода устанавливается равновесие:



или сокращенно



Нетрудно увидеть, что это равновесие аналогично рассмотренному выше для металлического электрода. Вследствие установления равновесия на границе платина–раствор возникает электродный потенциал, величина которого может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+}.$$

Условно стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю:

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0. \quad (13.17)$$

Тогда потенциал водородного электрода

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 0,059 \lg c_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}. \quad (13.18)$$

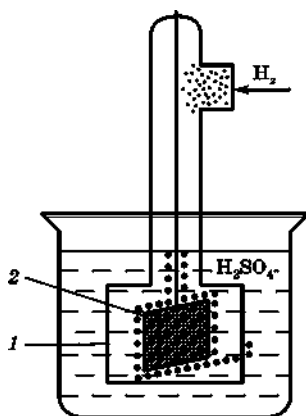


Рис. 67
Схема водородного электрода

Стандартный потенциал водородного электрода — это потенциал при температуре 298 К, давлении водорода 1 атм и концентрации ионов водорода в растворе 1 моль-дм⁻³.

По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов.

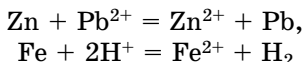
РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Если измерить стандартные электродные потенциалы различных металлов по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода и расположить их в порядке увеличения получим *ряд напряжений*:

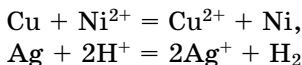
Me	K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Pt
φ^0 , В	-2,92	-2,38	-1,66	-0,76	-0,44	-0,23	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,8	+1,2

В этом ряду слева направо происходит уменьшение химической активности металлов. Положение металлов в ряду напряжений позволяет предсказать возможность самопроизвольного протекания реакции замещения: *самопроизвольно могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет более отрицательный потенциал, чем окислитель.*

Пользуясь этим правилом, нетрудно предсказать, что реакции



должны протекать самопроизвольно, а



в прямом направлении протекать не могут. К ряду напряжений мы будем неоднократно возвращаться в дальнейшем.

ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ

В зависимости от свойств веществ, участвующих в электродных процессах, все электроды можно разделить на несколько типов.

Электроды первого рода. К этому типу электродов относятся все металлические электроды и водородный электрод. Условные обозначения таких электродов:

- металлические электроды $\text{Me}|\text{MeZ}^+$, например, $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$;
- водородный электрод $(\text{Pt}) \text{H}_2|\text{H}^+$.

Вертикальная черта символизирует поверхность раздела фаз. Общим для этих электродов является то, что в равновесии на

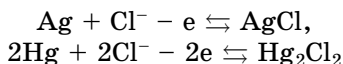
электроде участвуют нейтральные атомы (или молекулы) и один вид катионов. Такие электроды являются *обратимыми относительно катионов*.

Электроды второго рода. Такие электроды состоят из трех фаз: металл покрыт слоем труднорастворимой соли этого металла, а в растворе, куда он опущен, находятся те же анионы, которые входят в состав труднорастворимой соли.

Например,

- хлорсеребряный электрод $\text{Ag, AgCl}|\text{KCl}$;
- каломельный электрод $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$.

Между твердой фазой и раствором возникают следующие равновесия:



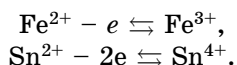
В отличие от электродов первого рода, здесь в равновесиях участвуют *анионы*, т. е. электроды второго рода *обратимы относительно анионов*. Величина потенциала этих электродов зависит от концентрации анионов:

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl, KCl}} = \varphi_{\text{Ag, AgCl, KCl}}^0 - \frac{0,059}{z} \lg c_{\text{Cl}^-}. \quad (13.19)$$

Эти электроды в лабораторной практике обычно используют в качестве электродов сравнения. Водородный электрод довольно сложен в изготовлении и им трудно пользоваться при стандартных условиях. Поэтому практически удобнее измерять потенциалы различных электродов по отношению к хлорсеребряному или каломельному электроду. Их потенциалы по отношению к водородному электроду известны. Так, если применять насыщенные растворы хлорида калия, потенциал хлорсеребряного электрода при 25°C равен 0,22 В, а каломельного — 0,24 В.

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой пластинку или проволоку из благородного металла (чаще всего платины), погруженную в раствор, содержащий ионы одного элемента в разной степени окисления. Например: $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$; $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$.

На поверхности платины происходит обмен электронами между ионами и устанавливаются равновесия:



Платина в этих равновесиях не участвует и играет роль переносчика электронов. Величина потенциала может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{восст}}}. \quad (13.20)$$

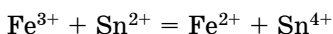
В этом уравнении $\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}$ — окислительно-восстановительный потенциал; $\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; z — число электронов, участвующих в электродной реакции (для данной системы $z = 2$); $c_{\text{ок}}$ и $c_{\text{восст}}$ — концентрация ионов в высшей и низшей степени окисления.

Из уравнения следует, что *стандартный окислительно-восстановительный потенциал — это потенциал электрода при $c_{\text{ок}} = c_{\text{восст}}$* .

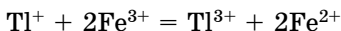
Величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует свойства окислителей и восстановителей, а именно: *чем выше φ^0 , тем более сильным окислителем являются ионы в высшей степени окисления; чем ниже φ^0 , тем более сильным восстановителем являются ионы в низшей степени окисления*.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем приведены в приложении (таблица 10).

Сравнивая значения φ^0 , можно сделать вывод, что ион MnO_4^- является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} , в то же время Sn^{2+} — более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} . Располагая величинами φ^0 , можно предсказать, какие окислительно-восстановительные реакции могут протекать самопроизвольно. Принцип, сформулированный ранее для реакций замещения, применим к любым окислительно-восстановительным реакциям. Так, реакция



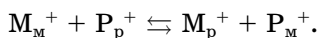
может протекать самопроизвольно. Реакция



в прямом направлении протекать не может.

ИОНООБМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Ионообменный электрод представляет собой мембрану, в которой находятся ионы, способные обмениваться с ионами, содержащимися в растворе. Предположим, что мембрана содержит ионы M^+ , а в растворе есть ионы P^+ . В результате ионообменного процесса устанавливается равновесие:



Индекс «М» указывает, что соответствующий ион находится в мембране, а «Р» указывает на содержание в растворе. В резуль-

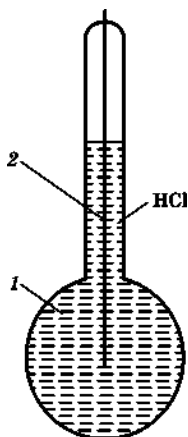


Рис. 68
Стеклянный
электрод

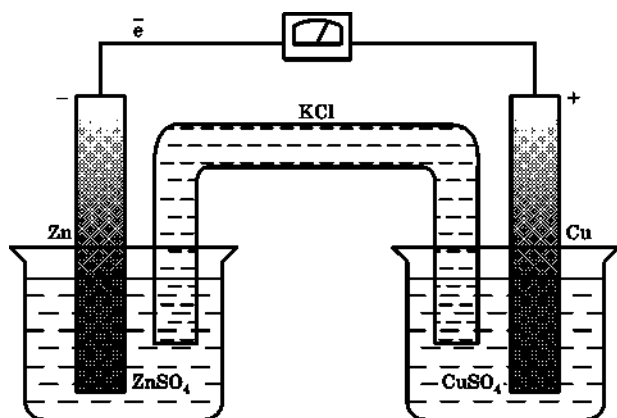


Рис. 69
Гальванический элемент
Даниэля-Якоби

тате установления равновесия на поверхности раздела мембрана-раствор возникают двойной электрический слой и определенный скачок потенциала. Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Важнейшим среди электродов этого типа является *стеклянный электрод* (рис. 68). Он представляет собой тонкостенную колбочку из специального стекла 1 с впаянной в нее серебряной проволочкой 2. Электрод заполнен насыщенным раствором хлорида серебра в соляной кислоте 0,1 моль/дм³. На поверхности электрода устанавливается потенциал, величина которого пропорциональна pH раствора. Стеклянный электрод используется в паре с электродом сравнения, например, с хлорсеребряным электродом.

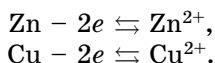
В настоящее время существует множество ионообменных электродов, каждый из которых избирательно реагирует на концентрацию в растворе определенного вида ионов (катионы металлов, анионы Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- и др.). Такие электроды называются *ионоселективными*.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов (любого типа), растворы которых соединены с помощью *солевого мостика*. Рассмотрим гальванический элемент, состоящий из двух электродов первого рода: цинкового и медного. На рис. 69 представлена схема такого элемента.

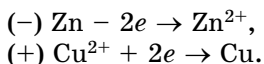
Растворы сульфатов цинка и меди соединены между собой солевым мостиком — стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия.

Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, проводит электрический ток. Пока цепь разомкнута, на каждом из электродов существуют рассмотренные уже нами равновесия:

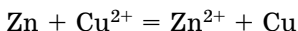


Поскольку цинк является металлом более активным, чем медь, первое равновесие по сравнению со вторым смещено вправо, следовательно, на цинковом электроде имеется избыток электронов.

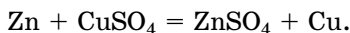
Соединим металлические пластины проводником. Электроны будут перемещаться с цинковой пластины на медную — в цепи пойдет электрический ток, равновесие на электродах нарушится. В соответствии с принципом Ле Шателье на электродах начнутся процессы, способствующие восстановлению равновесия (т. е. появлению на цинковом электроде избытка электронов):



Поскольку цепь замкнута, избыточные электроны будут протекать на медную пластину и т. д. До тех пор пока цепь будет замкнута, цинковая пластина будет растворяться, на медной будет осаждаться металлическая медь. Равновесие на электродах не установится, в цепи будет протекать ток. Просуммируем процессы, протекающие на электродах в замкнутом гальваническом элементе:



или



Суммарная электрохимическая реакция называется *токообразующей*. Обобщая сказанное, можно сформулировать правило: *в любом замкнутом гальваническом элементе на отрицательном электроде, называемом анодом, происходит окисление, а на положительном электроде — катоде — восстановление.*

Солевой мостик предотвращает смешивание растворов, но не препятствует движению анионов и прохождению тока.

Рассмотренный гальванический элемент называется элементом Даниэля–Якоби. В XIX веке он широко использовался в качестве источника постоянного тока. Сокращенное обозначение

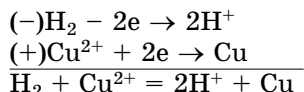
элемента Даниэля–Якоби: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$. Подобным образом обозначают любые гальванические элементы. При этом следует помнить, что слева принято указывать электрод с более отрицательным потенциалом.

Итак, *гальванический элемент — это система, в которой происходит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция ($\Delta G < 0$), энергия которой превращается в электрическую энергию. Гальванический элемент является химическим источником электрического тока.*

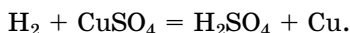
Следует отметить, что химическую реакцию, протекающую в элементе Даниэля–Якоби, можно осуществить просто: для этого достаточно в стакан с раствором сульфата меди погрузить цинковую пластинку. В гальваническом элементе восстановитель (цинк) и окислитель (ионы Cu^{2+}) пространственно разделены, электроны переходят от восстановителя к окислителю по проводнику — в цепи протекает постоянный электрический ток. Рассмотрим примеры других гальванических элементов.

Пример 1. $(\text{Pt}) \text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4\|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$.

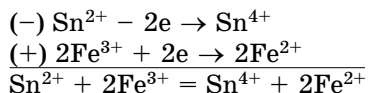
В согласии с правилом, сформулированным выше, в этом элементе протекают процессы:



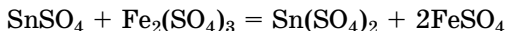
Токообразующая реакция:



Пример 2. $\text{Pt}|\text{Sn}(\text{SO}_4)_2, \text{SnSO}_4\|\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4|\text{Pt}$.



Токообразующая реакция:



ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА, ЕЕ РАСЧЕТ

Электродвижущей силой (э.д.с.) E называется разность электродных потенциалов в разомкнутом гальваническом элементе. Э.д.с. всегда является величиной положительной.

Чтобы рассчитать величину э.д.с. необходимо вычислить по уравнению Нернста потенциалы обоих электродов и вычесть из

потенциала положительного электрода величину более отрицательного потенциала:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (13.21)$$

Приведем примеры расчета э.д.с. для двух гальванических элементов, рассмотренных в предыдущем параграфе.

Пример 1. Пусть концентрация ионов меди в растворе сульфата меди равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, а рН раствора серной кислоты равен трем. Тогда

$$\varphi_{\text{Cu}^+, \text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,34 - 0,059 = 0,281 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В};$$

$$E = 0,281 - (-0,177) = 0,458 \text{ В}.$$

Пример 2. Предположим, что

$$c_{\text{Sn}^{4+}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_{\text{Sn}^{2+}} = 0,005 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,002 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,02 \text{ моль/дм}^3.$$

По таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. приложение) находим:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 = +0,77 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В}.$$

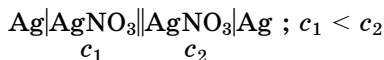
$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,002}{0,02} = 0,77 - 0,059 = 0,711 \text{ В}.$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,05}{0,005} = 0,15 + 0,029 = 0,179 \text{ В}.$$

$$E = 0,711 - 0,179 = 0,532 \text{ В}.$$

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Составим гальванический элемент из двух серебряных пластинок, погруженных в растворы нитрата серебра разных концентраций c_1 и c_2 .



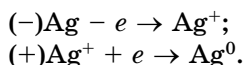
Такой элемент называется *концентрационным*, так как его э.д.с. обусловлена только разностью концентраций ионов Ag^+ в растворах. По уравнению Нернста:

$$\phi'_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \phi^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + 0,059 \lg c_1;$$

$$\phi'_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \phi^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + 0,059 \lg c_2;$$

$$E = \phi'_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \phi'_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0,059 \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

При работе этого элемента протекают следующие процессы:



Таким образом, концентрация первого раствора c_1 будет постепенно увеличиваться, а второго раствора c_2 — уменьшаться. По уравнению (13.22) э.д.с. будет уменьшаться. Через некоторое время концентрации c_1 и c_2 станут одинаковыми, а э.д.с. — равной нулю.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Выше указывалось, что э.д.с. — это разность потенциалов в *разомкнутом* элементе. Дело в том, что если цепь замкнута и протекает постоянный ток, величина электродных потенциалов изменяется, а именно: потенциал положительного электрода становится *менее положительным*, а потенциал отрицательного электрода — *менее отрицательным*. Таким образом, при прохождении тока разность потенциалов меньше, чем в разомкнутом элементе. Чем больше сила тока в цепи, тем меньше разность электродных потенциалов.

Изменение электродных потенциалов при прохождении через электрохимическую систему тока называется *поляризацией*.

Итак, э.д.с. — это максимально возможная для данной системы разность потенциалов. Ее измерение должно проводиться при отсутствии электрического тока в цепи.

Это достигается применением *компенсационной* схемы измерений (рис. 70). К концам проволоки AB , изготовленной из металла с большим сопротивлением, присоединяют аккумулятор 1. Навстречу ему через гальванометр Γ присоединяют гальванический элемент 2, э.д.с. которого необходимо измерить. Скользящий контакт X перемещают по проволоке AB до тех пор,

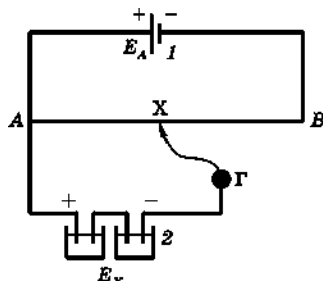


Рис. 70
Схема измерения э.д.с.

пока стрелка гальванометра не укажет полного отсутствия тока в цепи. Если E_A — известная э.д.с. аккумулятора, а э.д.с. измеряемая равна E_x , то при отсутствии тока

$$E_x = \frac{E_A \cdot AX}{AB}.$$

Компенсационная схема используется в приборах, называемых *потенциометрами*.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для обратимого гальванического элемента изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала можно рассчитать по формуле

$$\Delta G = -zF \cdot E^0, \quad (13.23)$$

где z — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея; E^0 — стандартная э.д.с., т. е. разность стандартных электродных потенциалов.

С другой стороны, мы помним, что величина ΔG_0 связана с константой равновесия уравнением изотермы (см. гл. 11):

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c$$

Следовательно:

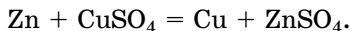
$$zF \cdot E^0 = RT \cdot \ln K_c,$$

или

$$\ln K_c = \frac{zF \cdot E^0}{RT}; \quad \lg K_c = \frac{z \cdot E^0}{0,059}. \quad (13.24)$$

Таким образом, определив с помощью таблицы или измерив величину стандартной э.д.с., можно рассчитать константу равновесия.

Пример. Рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе Даниэля—Якоби:



По таблице:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 &= +0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В.} \\ E_0 &= 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.} \end{aligned}$$

По формуле (13.24),

$$\lg K_c = \frac{2 \cdot 1,1}{0,059} = 37,3.$$

Константа равновесия: $K_c = 10^{37,3}$.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Сухие элементы. Недостатком элемента Даниэля–Якоби и ему подобных является наличие жидких растворов, которые могут вытекать и попадать на окружающие предметы. Поэтому такие элементы в настоящее время используют только в лабораторных условиях. Сухой элемент (электрическая батарейка) широко используется для питания радиоприемников, фонарей, наручных часов и т. д. Его удобство состоит в том, что все составные части — твердые или пастообразные вещества. Схема сухого элемента представлена на рис. 71. Анодом в сухом элементе служит цинковая оболочка 1, а катодом — графитовый стержень 2, погруженный в смесь оксида марганца (IV) и угольной крошки 3. Электролитом служит пастообразная смесь хлоридов аммония и цинка 4. При работе элемента происходят следующие процессы:

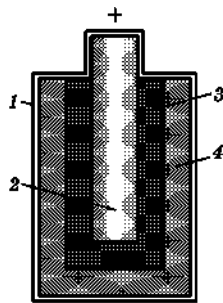
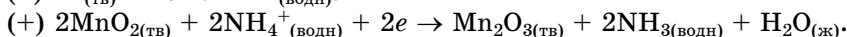
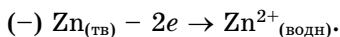
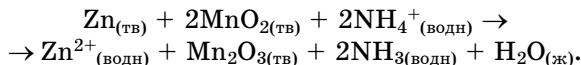


Рис. 71
Схема сухого элемента



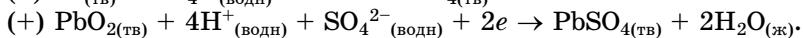
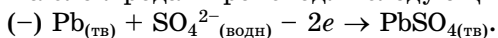
Суммарная токообразующая реакция:



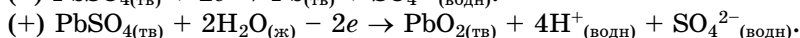
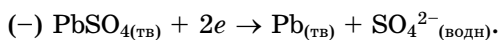
Э.д.с. сухого элемента составляет 1,25–1,50 В.

Аккумуляторы. Описанные выше источники тока, которые после разрядки или израсходования одного из веществ, нельзя использовать повторно, называются *первичными элементами*. Аккумуляторы называются *вторичными элементами*, так как могут эксплуатироваться в течение длительного времени благодаря возможности перезарядки, в ходе которой происходит регенерация реагентов. Рассмотрим два вида аккумуляторов.

Свинцовый аккумулятор. Заряженный свинцовый аккумулятор состоит из свинцовых анодов и катодов в виде свинцовой решетки, заполненной оксидом свинца (IV). В качестве электролита используется 30%-ный раствор серной кислоты (плотность 1,275 г·см⁻³). При разрядке аккумулятор работает как обычный гальванический элемент и является источником постоянного тока. На электродах происходят следующие процессы:

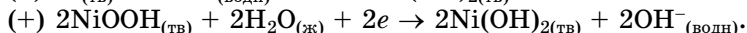
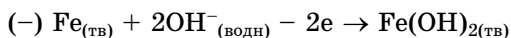


В ходе разряда пластины покрываются слоем сульфата свинца, а концентрация раствора серной кислоты уменьшается. Напряжение заряженного аккумулятора составляет 1,95–2,15 В и при разряде постепенно уменьшается. Когда концентрация серной кислоты уменьшается до 18–20%, производят заряд аккумулятора. Для этого его подключают к источнику постоянного тока и проводят процесс электролиза (см. 13.5). При этом электродные реакции протекают в обратном направлении, а именно,



В ходе заряда концентрация серной кислоты увеличивается, а пластины приходят в исходное состояние, после чего может производиться разряд аккумулятора.

Железно-никелевый аккумулятор. Анодами служат железные пластины, а катоды представляют собой никелевые или железные пластины, на которые нанесена активная масса, содержащая гидроксид никеля (III) — $\text{Ni}(\text{OH})_3$ или NiOOH . Электролит — водный раствор KOH . Напряжение заряженного аккумулятора составляет 1,37–1,41 В. При разрядке происходят следующие процессы:



Токообразующая реакция:

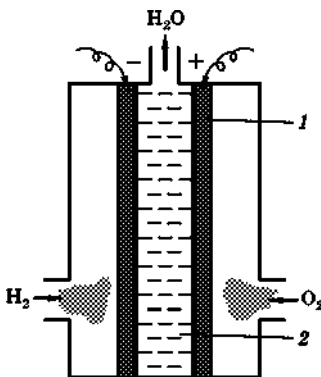
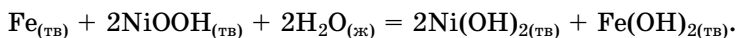


Рис. 72
Схема топливного
элемента

Из уравнения следует, что при разрядке концентрация электролита не изменяется. Пропуская затем постоянный электрический ток, заставляют реакции протекать в обратном направлении — происходит заряд аккумулятора.

Топливный элемент. В топливном элементе протекает реакция окисления топлива или продуктов его переработки (водорода, оксида углерода, водяного газа и др.) кислородом. Выделяющаяся энергия непосредственно превращается в постоянный электрический ток. Коэффициент использования топлива составляет свыше 80%,

в то время как обычные теплосиловые установки, используемые для получения электроэнергии, характеризуются коэффициентами 30–35%.

Рассмотрим в качестве примера водородно-кислородный элемент, схема которого приведена на рис. 72. Газообразные водород и кислород пропускают через пористые угольные электроды 1 в концентрированный раствор щелочи 2. Чтобы понизить энергию активации процессов окисления водорода и восстановления кислорода, электроды покрыты специальными катализаторами. На электродах протекают следующие процессы:

- анод: $2\text{H}_{2(\text{г})} + 4\text{OH}^-_{(\text{водн})} - 4e \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
- катод: $\text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$;
- суммарно: $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Топливные элементы — перспективные источники энергии будущего. На американских космических кораблях использовались водородно-кислородные элементы, причем за счет образующейся в элементе воды пополнялись запасы питьевой воды для космонавтов.

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ Э.Д.С.

Метод исследования, основанный на измерении э.д.с. гальванических цепей, называется *потенциометрией*. Приведем несколько примеров использования потенциометрического метода.

Пример 1. *Определение концентраций ионов в растворе.* Собирают гальванический элемент, состоящий из двух электродов: индикаторного (потенциал которого необходимо найти) и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного) и с помощью компенсационного метода измеряют э.д.с. Зная потенциал электрода сравнения, рассчитывают потенциал индикаторного электрода и по уравнению Нернста — концентрацию соответствующих ионов. Выбор индикаторного электрода зависит от того, концентрацию каких ионов необходимо определить: для определения pH — водородный или стеклянный электроды, для определения концентрации ионов металла — соответствующий металлический или ионоселективный электрод, в случае окислительно-восстановительных систем — платиновый электрод.

Пример 2. Потенциометрическое определение произведения растворимости.

Рассмотрим в качестве примера определение PP_{AgCl} . Поместим серебряную пластинку в раствор хлорида калия концентрацией 0,1 моль/дм³, насыщенный хлоридом серебра. В качестве электрода сравнения возьмем каломельный электрод концентрацией

0,1 моль/дм³, потенциал которого по отношению к стандартному водородному электроду равен 0,3369 В. Измерим э.д.с. составленной цепи:



Э.д.с. равна $E = 0,0525$ В.

Находим потенциал серебряного электрода

$$\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 = 0,3369 - 0,0525 = 0,2844 \text{ В.}$$

Учитывая, что стандартный потенциал серебряного электрода равен 0,7990, находим по уравнению Нернста активность ионов серебра:

$$0,2844 = 0,7990 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

$$a_{\text{Ag}^+} = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Коэффициент активности хлорида калия в 0,1 моль/дм³ раствора равен $\gamma = 0,77$. Тогда активность ионов хлора:

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,1 \cdot 0,77 = 0,077 \text{ моль/дм}^3.$$

Произведение растворимости составляет:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,96 \cdot 10^{-9} \cdot 0,077 = 1,5 \cdot 10^{-10}.$$

Применение потенциометрии для определения констант равновесия было рассмотрено выше. Для количественного анализа растворов широко применяется метод *потенциометрического титрования*.

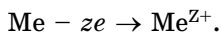
13.4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

Коррозией называется разрушение металлов под действием окружающей среды.

Коррозия — процесс самопроизвольный, она не может быть полностью предотвращена, однако существует ряд методов, которые позволяют ее замедлить. Разработка новых более совершенных методов защиты от коррозии остается актуальной задачей, так как потери от нее наносят огромный ущерб мировой экономике. Так, только в 1975 г. коррозия обошлась Соединенным Штатам Америки в 75 млрд долларов, что составило четверть национального дохода страны за указанный год.

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ

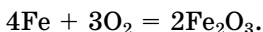
Коррозия металлов всегда представляет собой процесс окисления



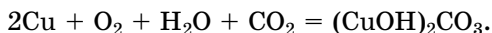
По своему механизму коррозия может быть *химической* и *электрохимической*.

Химическая коррозия — разрушение металла в результате химического взаимодействия с окружающей средой.

При накаливании стальных изделий на воздухе их поверхность покрывается темным слоем окалина, представляющей собой оксиды железа, например:



Предметы из меди или ее сплавов при длительном хранении покрываются зеленым налетом основной соли:



Серебряные изделия чернеют в присутствии сернистых соединений вследствие образования сульфида серебра Ag_2S . Однако химическая коррозия встречается сравнительно редко. Обычно процесс коррозии связан с электрохимическими процессами.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла под действием окружающей среды в результате возникновения гальванических пар.

Если погрузить в раствор электролита, например серной кислоты, две металлических пластинки и соединить их между собой, возникнет замкнутый гальванический элемент (рис. 73).

Ранее мы сформулировали правило, согласно которому в замкнутом гальваническом элементе на более отрицательном электроде всегда происходит процесс окисления. Но коррозия — это процесс окисления.

Итак, *при электрохимической коррозии разрушается более активный металл.*

В нашем примере корродирует цинк:

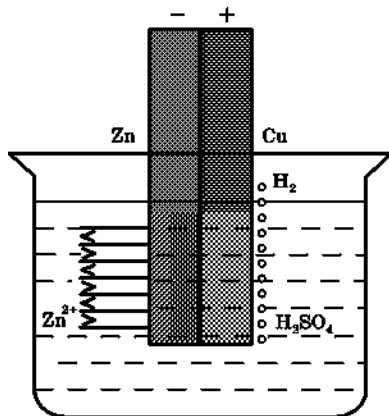
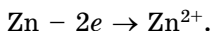
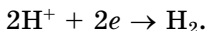


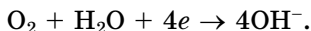
Рис. 73
Контактная коррозия

На положительном электроде должен протекать процесс восстановления. В растворе кислоты присутствуют в большом количестве ионы H^+ , которые будут восстанавливаться на медной пластинке:

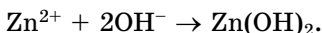


Следовательно, *при электрохимической коррозии в кислой среде на поверхности менее активного металла выделяется водород.*

Теперь предположим, что медная и цинковая пластинки помещены в водный раствор хлорида натрия (или в морскую воду). Очевидно, и в этом случае коррозии будет подвергаться цинк. На медной пластинке водород выделяться не будет, так как в нейтральном растворе концентрация ионов H^+ мала (10^{-7} моль/дм³). В таких процессах в роли окислителя выступает обычно молекулярный кислород, растворенный в воде:



Таким образом, вблизи медной пластинки будет происходить подщелачивание раствора. Ионы Zn^{2+} , образующиеся в результате коррозии цинка, образуют с ионами OH^- гидроксид цинка:



Итак, *при электрохимической коррозии в нейтральной (а также щелочной) среде на менее активном металле происходит восстановление молекулярного кислорода с образованием гидроксид-ионов.*

Используемые в технике металлы, как правило, химически неоднородны, т. е. содержат примеси других металлов. Это является причиной возникновения многочисленных микроскопических гальванических элементов и, следовательно, электрохимической коррозии. Наиболее распространенный коррозионный процесс — ржавление железа. В электрохимическом отношении железо представляет собой довольно активный металл (вспомним его положение в ряду напряжений) и по отношению ко многим примесям (олово, свинец, никель, медь и др.) выступает в роли анода.

Электродные реакции, происходящие при коррозии железа в нейтральных средах:

- анод $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+},$
- катод $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$
- $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2.$

В дальнейшем происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} атмосферным кислородом. Окончательным продуктом окисления является гидратированный оксид железа (III) — ржавчина. Исследование указанных процессов показывает, что скорость ржавления железа определяется, главным образом, концентрацией кислорода, pH среды, ее влажностью. Электрохимическая коррозия может быть также следствием *механической неоднородности* металла, т. е. неоднородностью внутренних напряжений и механических нагрузок.

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Рассмотрим основные группы способов, используемых для замедления коррозионных процессов.

Окраска металлических изделий издавна используется для защиты их от коррозии. Сюда же можно отнести покрытия полимерными (полиэфирными, эпоксидными) пленками.

Оксидирование — получение на поверхности металла плотного слоя оксидов этого же металла. Оксидирование железа производится химически в растворах окислителей (нитратов и нитритов). Оксидирование алюминия и его сплавов осуществляется путем электролиза — этот процесс называется *анодированием*.

Нанесение металлических покрытий. Для защиты от коррозии могут быть использованы различные металлы и сплавы. Покрытия осуществляются, как правило, путем электролиза, сущность которого рассматривается ниже. Покрытия можно разделить на две группы: *катодные* и *анодные*.

К катодным относятся покрытия менее активными металлами, т. е. имеющими более положительный потенциал по сравнению с защищаемым металлом. Для железа такими покрытиями являются олово, никель, медь и другие металлы. Если покрытие окажется пористым или будет нарушено в ходе эксплуатации изделия, возникнет гальванический элемент, в котором металл-покрытие будет катодом (поэтому и покрытие называется катодным). Основной металл будет активно разрушаться.

Анодные покрытия — это слои более активных металлов. При нарушении целостности слоя металла возникнет гальванический элемент, в котором покрытие-анод будет разрушаться, а основной металл останется невредимым. Таким образом, анодные покрытия — это надежный способ защиты.

Протекторная защита. Этот метод применяется для защиты подземных трубопроводов, паровых котлов, корпусов кораблей и т. д. На рис. 74 показана схема такой защиты.

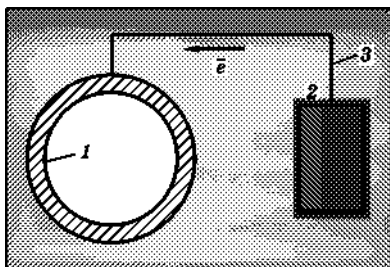


Рис. 74

Протекторная защита от коррозии

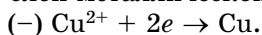
На некотором расстоянии от трубопровода 1 в землю зарывают идущий параллельно магниевый анод 2 и присоединяют его с помощью проводника 3 к трубопроводу. Таким образом, искусственно создается гальванический элемент, в котором окисляться будет магний как более активный металл. Протекторная защита настолько эффективна, что стальной трубопровод, проложенный по дну океана, может сохраняться в течение многих лет.

Электрозащита (катодная защита). К защищаемому объекту присоединяют отрицательный полюс источника постоянного тока, например, аккумуляторной батареи. Положительный полюс присоединяется к расположенному вблизи куску металла. В данном случае используется процесс электролиза.

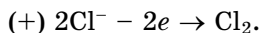
Применение ингибиторов коррозии. Ингибиторами называются вещества, которые, адсорбируясь на поверхности металла, делают ее потенциал более положительным, тем самым замедляя процесс коррозии.

13.5. ЭЛЕКТРОЛИЗ

В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие при электролизе водного раствора хлорида меди (рис. 75). Указанный раствор поместим в сосуд 1, называемый *электролизером*, игрузим в него два графитовых стержня 2. При растворении хлорида меди в воде происходит его полная диссоциация и образующиеся ионы Cu^{2+} и Cl^- беспорядочно движутся в растворе. Возьмем источник постоянного электрического тока 3 — выпрямитель, или аккумулятор, и к его клеммам присоединим графитовые стержни. Движение ионов в растворе станет упорядоченным: положительные ионы Cu^{2+} будут перемещаться по направлению к отрицательному электроду, называемому *катодом*, а ионы Cl^- — к положительному электроду — *аноду*. Поэтому положительные ионы называют *катионами*, а отрицательные — *анионами*. Ион Cu^{2+} , подходя к катоду, где есть избыточные электроны, присоединяет два электрона, превращаясь в нейтральный атом — на поверхности катода появляется слой металлической меди:



Ионы Cl^- отдают на анод свои электроны и превращаются в молекулы хлора:



Таким образом, в результате пропускания постоянного тока через раствор хлорида меди мы получили два новых вещества — металлическую медь и газообразный хлор.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. На катоде происходит процесс восстановления, а на аноде — процесс окисления.

Напомним, что в гальваническом элементе катодом называется положительный электрод, а анодом — отрицательный. Главное состоит в том, что *и в гальваническом элементе и при электролизе на катоде идет восстановление, а на аноде — окисление.*

Рассматривая принцип работы гальванического элемента, мы отмечали, что протекающие в нем процессы всегда являются *самопроизвольными*. Напротив, любой электролиз — процесс *несамопроизвольный*, т. е. требует затраты энергии в виде электрического тока. Источник постоянного тока играет роль своеобразного насоса, который перекачивает электроны с анода на катод. Характер процессов, протекающих на электродах при электролизе, зависит от природы электролита и растворителя, материала, из которого изготовлены электроды, и других факторов. Рассмотрим отдельно катодные и анодные процессы.

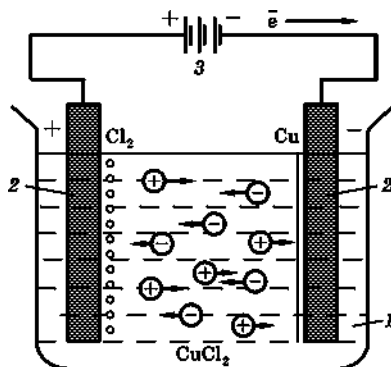


Рис. 75
Электролиз раствора

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

На катоде могут протекать три вида процессов:

- 1) восстановление ионов металла: $\text{Me}^{Z+} + ze \rightarrow \text{Me}$;
- 2) восстановление молекул воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;
- 3) восстановление ионов водорода (гидроксония): $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$.

Рассмотрим вначале электролиз расплавленных соединений металлов, где нет никаких катионов, кроме ионов металла. Очевидно, в этих случаях возможны только процессы первого типа.

Если в системе присутствуют катионы нескольких металлов, то порядок их восстановления таков: *чем положительнее потенциал $\varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}$, т. е. чем менее активен металл, тем он легче восстанавливается.*

Таким образом, если одновременно в системе находятся ионы Cu^{2+} и Ag^+ , то вначале на катоде будет выделяться серебро, а затем — медь.

Если соли металлов находятся в водном растворе, возникает принципиальная возможность восстановления молекул воды (процесс второго типа).

В ряду напряжений водород стоит между оловом и медью. На первый взгляд может показаться, что из водных растворов могут быть выделены только медь и более благородные металлы. В действительности это не так, что обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, положение водорода в ряду напряжений обусловлено величиной его стандартного потенциала, равной нулю. В нейтральных растворах по уравнению Нернста (см. уравнение 13.18):

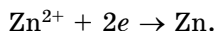
$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В.}$$

Таким образом, олово, свинец, никель (см. ряд напряжений) могут выделяться при электролизе водных растворов их солей. Во-вторых, выделение водорода на катоде, как правило, происходит при потенциалах более отрицательных по сравнению с его равновесным потенциалом (т. е. вычисленным по уравнению Нернста).

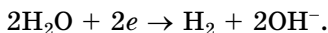
Смещение реального потенциала выделения водорода по сравнению с равновесным потенциалом называется *перенапряжением*.

Величина перенапряжения зависит от того, из какого материала сделан катод. Так перенапряжение водорода на медном катоде составляет — 0,23 В, на свинцовом — 0,64 В, а на ртутном — 0,78 В. Условно будем считать, что в водных растворах могут восстанавливаться все металлы, стоящие в ряду напряжений после алюминия.

Например, при электролизе водного раствора сульфата цинка на катоде будет происходить процесс



В то же время при электролизе раствора сульфата алюминия катодный процесс



Следовательно, такие металлы, как алюминий, кальций, магний, калий, натрий и другие, имеющие столь же отрицательные

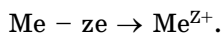
потенциалы, могут быть получены только путем электролиза расплавленных соединений.

Остается выяснить, в каких случаях имеет место восстановление ионов H^+ (процесс третьего типа). Очевидно, в тех случаях, когда концентрация ионов водорода в растворе достаточно велика — это имеет место при электролизе растворов сильных кислот.

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В зависимости от состава электролита и материала, из которого сделан анод, возможны 4 вида анодных процессов.

I. Электролиз с растворимым анодом. В этих случаях при электролизе происходит окисление анода с образованием соответствующих ионов металла:



Процессы этого типа имеют место в тех случаях, когда анод изготовлен из того металла, ионы которого присутствуют в растворе.

Пример 1. Электролиз раствора сульфата меди (II) с медными электродами

на катоде (–) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$;

на аноде (+) $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов. Так, если в раствор сульфата меди в качестве анода поместить пластину из *черновой* меди, содержащей различные примеси, а в качестве катода — пластину из чистой меди, то в процессе электролиза черновая медь будет растворяться, а на катоде будет осаждаться медь с высокой степенью чистоты.

Если анод изготовлен из графита, угля, нержавеющей стали, благородных металлов, т. е. из материала, трудно окисляемого, происходят процессы рассматриваемых ниже типов.

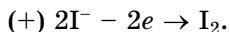
II. Если в растворе присутствуют галогенид-ионы, на аноде происходит их окисление с выделением свободного галогена. Пример такого процесса мы уже рассматривали в начале этого раздела.

Пример 2. В растворе содержатся хлорид и иодид натрия. Какой из галогенов будет выделяться на аноде первым?

Общий принцип состоит в том, что *чем ниже окислительно-восстановительный потенциал соответствующей системы, тем легче происходит окисление анионов*. Из таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. табл. 10 приложения):

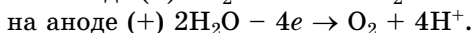
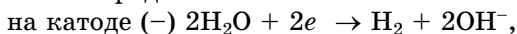
$$\varphi_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^0 = +1,35 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{I}_2, \text{I}^-}^0 = +0,50 \text{ В.}$$

Следовательно, иодид-ионы являются более сильными восстановителями и будут окисляться первыми:

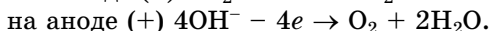
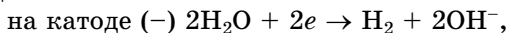


III. Если в растворе нет галогенид-ионов, т. е. присутствуют только анионы оксокислот: SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др., на аноде происходит окисление молекул воды с выделением кислорода.

Пример 3. Электролиз раствора сульфата алюминия с угольными электродами



IV. Электролиз раствора щелочи NaOH. Гидроксид-ионы окисляются при менее положительном потенциале, чем молекулы воды:



ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Два закона, открытые М. Фарадеем, определяют соотношение между массой вещества, образующегося на электроде, и количеством электричества, прошедшего через раствор.

Первый закон Фарадея.

Масса вещества, образующегося на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор.

Количество электричества q может быть рассчитано по формуле:

$$q = I \cdot \tau, \quad (13.25)$$

где I — сила тока в амперах; τ — продолжительность пропускания тока.

Если время измеряется в секундах, то количество электричества будет выражено в кулонах (Кл), $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$. Часто количество электричества выражают в более крупных единицах — ампер-часах ($1 \text{ А} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Кл}$).

В расчетах процесса электролиза часто пользуются единицей количества заряда — фарадеем (F).

Фарадей — это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов или однозарядных ионов):

$$1F = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

Второй закон Фарадея.

Для разряда одного моля ионов на электроде через раствор необходимо пропустить столько фарадеев электричества, сколько элементарных зарядов имеет данный ион.

Таким образом, при пропускании через раствор нитрата серебра 96 500 Кл на катоде разрядится 1 моль ионов Ag^+ и получится 1 моль атомов серебра. При электролизе раствора хлорида меди (II) для восстановления 1 моль ионов Cu^{2+} через раствор должно пройти $2 \cdot 96\,500$ Кл электричества. Точно так же при пропускании через раствор бромида калия 1 F электричества на аноде окисляется 1 моль бромид-ионов и образуется 0,5 моль Br_2 .

Пример 1. Рассчитать массу меди, которая должна выделиться на катоде, если через раствор хлорида меди пропустить ток 5 А в течение 2 часов.

Молярная масса меди равна 63,54 г/моль. Следовательно, для выделения на катоде 63,54 г меди через раствор необходимо пропустить $2 \cdot 96\,500$ Кл, или $2 \cdot 26,8$ А·ч электричества:

$$m_{\text{Cu}} = (63,54 \cdot 5 \cdot 2) / (2 \cdot 26,8) = 11,85 \text{ г.}$$

При проведении электролиза в реальных условиях на электроде обычно протекают два параллельных процесса, поэтому только часть пропущенного электричества расходуется на выделение нужного вещества.

Количественной характеристикой полноты использования тока является *выход по току*. Выход по току — это отношение массы практически выделившегося вещества $m_{\text{пр}}$ к $m_{\text{теор}}$ — массе, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (13.26)$$

Пример 2. В течение какого времени необходимо пропускать ток силой 2 А через раствор сульфата цинка (II), чтобы на катоде выделилось 10 г металла, если выход по току составляет 70%?

Рассчитываем теоретическое количество электричества.

$$M_{\text{Zn}} = 65,39 \text{ г/моль.}$$

$$q_{\text{теор}} = \frac{26,2 \cdot 2 \cdot 10}{65,39} = 8,2 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

$$q_{\text{пр}} = 8,2 / 0,7 = 11,71 \text{ А} \cdot \text{ч};$$

$$\tau = \frac{q_{\text{пр}}}{I} = \frac{11,71}{2} = 5,85 \text{ ч.}$$

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролиз находит широкое применение в различных областях техники. Приведем основные направления использования этого процесса.

1. *Получение металлов.* Выделение в чистом виде алюминия и металлов I А и II А групп таблицы Менделеева производится электролизом расплавленных соединений, а остальных металлов — электролизом водных растворов.

2. *Очистка металлов.* Для этого применяется электролиз с растворимым анодом.

3. *Получение металлических покрытий.* Гальванические покрытия металлов осуществляются в декоративных целях, для защиты от коррозии, повышения твердости и электропроводности. Осаждение металла осуществляется электролизом водного раствора соли, причем покрываемое изделие помещают в электролизер в качестве катода.

4. *Анодирование алюминия и его сплавов.* В качестве электролита берут раствор серной кислоты, катодом служит свинцовая пластина, а анодом — подлежащее анодированию изделие. В ходе электролиза на аноде образуется пленка оксида алюминия, предохраняющая изделие от коррозии. В пленке имеются многочисленные поры, которые могут быть заполнены красителем или светочувствительным составом — это используется для окраски алюминиевых предметов и получения на них фотографических изображений.

5. *Получение различных химических веществ.* Примером таких процессов может служить электролиз водного раствора хлорида натрия. В процессе электролиза на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, а в растворе накапливается щелочь NaOH.

6. *Защита от коррозии.* Катодная защита основана на процессе электролиза, в котором защищаемый объект присоединяется к отрицательному полюсу источника тока, т. е. играет роль катода, на котором происходит восстановление воды.

7. *Зарядка аккумуляторов.* При разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент, а зарядка — это процесс электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические системы могут быть двух видов.

1. Системы, в которых протекает самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, а выделяющаяся энергия превращается в постоянный электрический ток. Такие системы называются *гальваническими элементами*.

2. Системы, в которых осуществляется несамопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, а необходимая для его протекания энергия берется от источника постоянного электрического тока. Такой процесс называется *электролизом*.

Гальванический элемент состоит из двух электродов любого типа: первого рода, второго рода, окислительно-восстановительного, ионообменного, ионоселективного. Электролиты, входящие в состав электродов, должны сообщаться между собой, но не смешиваться. На отрицательном электроде, называемом анодом, всегда происходит процесс окисления, а на положительном — катоде идет процесс восстановления.

Разность электродных потенциалов в гальваническом элементе зависит от силы протекающего в нем тока. Она максимальна, когда через элемент ток не проходит. Эта максимальная разность потенциалов называется электродвижущей силой (э.д.с.). Измерение э.д.с. производится с помощью компенсационной схемы. Э.д.с. может быть рассчитана как разность потенциалов катода и анода, каждый потенциал предварительно находится по уравнению Нернста.

Гальванические элементы широко используются в качестве химических источников тока. Кроме того, их применяют в аналитических целях для определения концентраций ионов в растворе. С этой целью составляют гальванический элемент из двух электродов: электрода сравнения, потенциал которого известен (стандартный водородный, хлорсеребряный или каломельный), и индикаторного электрода, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов. Измерив э.д.с. элемента, рассчитывают потенциал индикаторного электрода и затем по уравнению Нернста концентрацию ионов в растворе

С возникновением гальванических пар связаны процессы *электрохимической коррозии*. При коррозии разрушается всегда более активный металл, в гальваническом элементе являющийся анодом. Искусственно создаваемые гальванические элементы применяются для защиты от коррозии (протекторная защита).

При электролизе на отрицательном электроде — катоде всегда протекает процесс восстановления, а на положительном электроде, называемом анодом, — процесс окисления. Характер электродных процессов зависит от состава электролита и материала, из которого изготовлены электроды. В зависимости от условий на катоде могут выделяться металлы или водород, а на аноде — кислород или галоген. Кроме того, при определенных условиях происходит растворение анода. Все возможные случаи были нами рассмотрены выше.

Количество веществ, выделяемых на электродах при электролизе, может быть рассчитано по законам Фарадея. Необходимо помнить, что на электродах могут протекать побочные процессы. Количество электричества, которое затрачивается на выделение нужных продуктов, характеризуется величиной, называемой *выходом по току*.

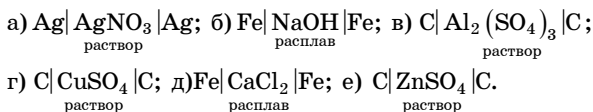
Процессы электролиза широко применяются для выделения и очистки металлов, получения различных химических продуктов, осаждения гальванических покрытий, зарядки аккумуляторов, защиты от коррозии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какая величина называется удельной электрической проводимостью? В каких единицах она измеряется?
2. Что называется константой кондуктометрической ячейки? Как ее определяют?
3. От каких факторов зависит величина удельной проводимости?
4. Постройте график зависимости удельной проводимости сильных и слабых электролитов от концентрации. Объясните характер кривых.
5. Какая величина называется молярной электрической проводимостью? Как она связана с удельной проводимостью?
6. Постройте график зависимости молярной проводимости сильных и слабых электролитов от концентрации. Объясните характер линий.
7. Какая величина называется предельной молярной проводимостью? Как ее определяют?
8. Что характеризует коэффициент электропроводности сильного электролита? Как его определяют?
9. В чем заключается сущность закона независимости движения ионов? Для чего этот закон применяют?
10. Как можно кондуктометрическим методом определить степень диссоциации слабого электролита?
11. Постоянная кондуктометрической ячейки равна $0,42 \text{ см}^{-1}$. Электропроводность раствора нитрата серебра с концентрацией $0,1 \text{ моль-дм}^{-3}$, измеренная в этой ячейке, равна $0,0284 \text{ См}$. Чему равна молярная электрическая проводимость нитрата серебра при указанной концентрации?
12. Молярная электрическая проводимость $0,2 \text{ моль-дм}^{-3}$ раствора хлорида калия равна $12,4 \text{ См-см}^2\text{-моль}^{-1}$. Предельная молярная проводимость хлорида калия равна $149,9 \text{ См-см}^2\text{-моль}^{-1}$. Чему равен коэффициент электропроводности? Как эта величина будет изменяться при разбавлении раствора? Почему?
13. Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, а предельная молярная проводимость составляет $271,8 \text{ См-см}^2\text{-моль}^{-1}$. Чему равна молярная проводимость $1 \cdot 10^{-1} \text{ моль-дм}^{-3}$ раствора гидроксида аммония?

14. Каков механизм возникновения потенциала на границе металл–раствор?
15. От каких факторов зависит величина электродного потенциала? Напишите уравнение Нернста.
16. Что представляет собой водородный электрод? Напишите для него уравнение Нернста.
17. По какому принципу построен ряд напряжений? Какие выводы можно сделать на основании положения металла в ряду напряжений при рассмотрении реакций замещения, процессов электрохимической коррозии и электролиза?
18. Что представляет собой электрод второго рода? Напишите уравнение Нернста.
19. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода. Какие свойства вещества характеризует величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала?
20. Сформулируйте условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.
21. Как устроен стеклянный электрод? Для чего он применяется?
22. Чему равен потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий $0,02$ моль·дм⁻³ сульфата железа (II) и $0,002$ моль·дм⁻³ сульфата железа (III) по отношению к стандартному водородному электроду?
23. Потенциал водородного электрода в растворе уксусной кислоты равен -120 мВ по отношению к стандартному водородному электроду. Чему равен pH раствора?
24. Что представляет собой гальванический элемент? Какую роль играет в нем солевой мостик?
25. Какой электрод в гальваническом элементе называется катодом? Анодом? Почему катод в гальваническом элементе и при электролизе имеют разные знаки?
26. Что называется электродвижущей силой гальванического элемента? Как ее рассчитывают?
27. Нарисуйте схему измерения э.д.с. Почему ее не измеряют вольтметром?
28. Какая химическая реакция протекает в гальваническом элементе: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{H}_2\text{SO}_4|\text{H}_2$ (Pt), если $c\text{ZnSO}_4 = 0,01$ моль·дм⁻³, $c\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³. Какова э.д.с. этого элемента?
29. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают следующие токообразующие реакции:
а) $\text{Fe} + \text{NiCl}_2 = \text{Ni} + \text{FeCl}_2$; б) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$;
в) $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$; г) $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$.
30. Какие гальванические элементы называются концентрационными? Какие процессы в них протекают и как они отражаются на величине э.д.с.?
31. Как устроен топливный элемент и в чем его преимущество перед другими источниками электрической энергии?
32. Какие процессы протекают при разрядке и зарядке аккумуляторов? Какой из этих процессов представляет собой электролиз?

33. Какие из следующих реакций могут протекать самопроизвольно в прямом направлении:
- а) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; б) $\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Cl}_2$;
 в) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$; г) $\text{Fe}^{3+} + \text{KI} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$;
 д) $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; е) $\text{Ni} + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe} + \text{NiSO}_4$?
34. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций:
- а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$; б) $\text{Sn}^{4+} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}^+$;
 в) $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{Cl}_2$; г) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$.
35. Какой процесс называется электрохимической коррозией? В чем состоит принципиальное отличие коррозии в кислой среде от коррозионных процессов в нейтральной и щелочной средах?
36. Напишите схемы катодных и анодных процессов при коррозии: а) пары медь–цинк в нейтральной среде; б) пары железо–никель в кислой среде; в) пары олово–цинк в нейтральной среде; г) пары алюминий–медь в нейтральной среде.
37. Какие процессы будут происходить при нарушении цинкового покрытия на железной детали во влажном воздухе?
38. Какие покрытия называются катодными? Какие процессы происходят при нарушении катодного покрытия?
39. В чем заключается принцип протекторной защиты от коррозии? Как осуществляется катодная защита?
40. Какой процесс называется электролизом? Какие процессы протекают при электролизе на катоде и на аноде?
41. Составьте схемы катодного и анодного процессов при электролизе в следующих системах:



42. Какие вещества и в каких количествах выделяются на угольных электродах при пропускании постоянного тока силой 2 А в течение трех часов через водный раствор сульфата никеля? Выход по току принять равным 100%.
43. При пропускании через расплавленный гидроксид кальция тока силой 6,42 А в течение 5 минут на аноде выделилось 0,112 дм³ кислорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислите массу кальция, выделившегося на катоде и постоянную Фарадея, считая выход по току равным 100%.
44. При пропускании через расплавленный хлорид некоторого металла, молярная масса которого 27 г/моль, тока силой 3 А в течение 30 минут на катоде выделилось 0,504 г металла. Каков заряд катионов этого металла?
45. Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Рассчитайте значение числа Авогадро.
46. При пропускании через раствор сульфата меди тока силой 2,7 А в течение 40 минут на катоде выделилось 2,13 г меди. Чему был равен выход по току?

47. Стандартные электродные потенциалы трех металлов X, Y и Fe равны соответственно $-0,14$, $-0,76$ и $-0,44$ В. Какой из металлов, X или Y, может быть использован в качестве протектора для защиты от коррозии железа?

Закончив изучение главы 13, вы должны

а) знать:

- механизм и закономерности ионной проводимости;
- понятия удельной проводимости и молярной проводимости, их зависимости от концентрации;
- закон Кольрауша;
- механизм возникновения электродных потенциалов;
- виды электродов, уравнение Нернста;
- сущность процессов, протекающих в гальванических элементах;
- схему измерения э.д.с.;
- различные виды химических источников тока;
- механизм электрохимической коррозии;
- способы защиты от коррозии;
- сущность процесса электролиза;
- катодные и анодные процессы при электролизе;
- законы Фарадея;
- применение процессов электролиза,

а) уметь:

- рассчитывать степень диссоциации слабых электролитов из кондуктометрических данных;
- составлять уравнения токообразующих реакций в гальванических элементах;
- рассчитывать э.д.с.;
- предсказывать возможность самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций;
- составлять схемы электродных процессов при электрохимической коррозии и электролизе;
- производить расчеты по законам Фарадея.

ОСНОВЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Комплексные (координационные) соединения представляют собой обширный класс химических веществ, количество которых значительно превышает число обычных, «простых» неорганических соединений.

Знание строения и свойств комплексных соединений, закономерности их образования позволяет ориентироваться в вопросах природы химической связи, теории растворов, стереохимии неорганических веществ.

Практическое значение комплексных соединений трудно переоценить. Приведем лишь некоторые примеры.

1. Комплексные соединения входят в состав важнейших биологически активных и лекарственных веществ: гемоглобина (комплекс железа), хлорофилла (комплекс магния), инсулина (комплекс цинка), витамина B_{12} (комплекс кобальта), ряда противораковых препаратов (комплексы платины).

2. В органическом синтезе многие комплексные соединения являются катализаторами или промежуточными продуктами (соединения ртути в реакции Кучерова, комплекс титана при полимеризации олефинов, соединения меди при окислении углеводов и т. д.).

3. В металлургии комплексные соединения используются для получения и очистки металлов.

4. Комплексные соединения широко применяются в качестве реактивов при качественном и количественном анализе.

14.1. КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Состав многих химических соединений объясняется с позиций теории валентности, например: H_2O , NH_3 , HF и т. д. Такие соединения можно назвать *простыми* или *соединениями низшего порядка*.

Однако образование других соединений, а их большинство, невозможно понять исходя из представлений о валентности. Они как бы составлены из двух или нескольких простых соединений. Они называются *соединениями высшего порядка* или *комплексными, координационными соединениями*. Примеры координационных соединений: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Приведенные эмпирические формулы характеризуют состав комплексных соединений, но ничего не говорят об их строении. В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер предложил теорию строения координационных соединений. Эта теория получила название *координационной теории*.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

1. Центром любого координационного соединения является *центральный атом* или *комплексообразователь*. Обычно в качестве центрального атома выступает положительный ион металла, чаще всего переходного металла.

2. Частицы, непосредственно связанные с центральным атомом, называются *лигандами*. Лигандами обычно являются анионы или нейтральные молекулы.

3. Центральный атом может образовывать с лигандами определенное число химических связей. Оно называется *координационным числом* (к. ч.).

Приведем наиболее часто встречающиеся значения координационных чисел, характерных для некоторых комплексообразователей:

к. ч. = 6: Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pt^{4+} ;

к. ч. = 4: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} ;

к. ч. = 2: Ag^+ , Cu^+ , Au^+ .

4. Число связей, которые данный лиганд может образовывать с центральным атомом, называется его *координационной емкостью* или *дентатностью*.

Существуют лиганды моодентатные (H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- и др.), бидентатные ($\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), тридентатные ($\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$) и т. д.

5. Центральным атом вместе со всеми лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу*.

Следует иметь в виду, что при формировании внутренней сферы координационное число центрального атома насыщается прежде всего за счет нейтральных лигандов, а если их не хватает, оставшиеся вакансии заполняются анионами.

При составлении координационных формул частицы, входящие в состав внутренней сферы, принято заключать в квадратные скобки.

Рассмотрим комплексные соединения, эмпирические формулы которых были приведены выше.

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Центральный атом — кобальт (+3). Координационное число равно 6. Внутренняя сфера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$
$\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$	Центральный атом — ион Ag^+ . Координационное число равно 2. Внутренняя сфера $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$
$\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$	Центральный атом — ион Fe^{3+} . Координационное число равно 6. Комплекс не содержит нейтральных молекул (ведь в водном растворе KCN полностью распадается на ионы K^+ и CN^-). Таким образом, все шесть лигандов в этом соединении — анионы CN^- . Внутренняя сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	Центральный атом — платина (+4). Координационное число равно 6. Все лиганды — ионы Cl^- . Внутренняя сфера $[\text{PtCl}_6]$
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	Центральный атом — кобальт (+3). Координационное число равно 6, но в составе комплекса только три нейтральных молекулы. Внутренняя сфера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Центральный атом — палладий (+2). Координационное число равно 4. В состав комплекса входят лишь две молекулы NH_3 . Внутренняя сфера $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

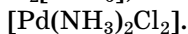
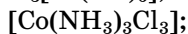
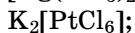
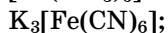
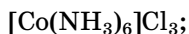
6. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме степени окисления центрального атома и зарядов всех лигандов.

В рассматриваемых соединениях:



7. В тех случаях, когда заряд внутренней сферы не равен нулю, в соединении имеется *внешняя координационная сфера*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы.

Итак, строение рассматриваемых соединений описывается следующими координационными формулами:



КЛАССИФИКАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многочисленные комплексные соединения могут быть классифицированы по разным признакам.

I. В зависимости от заряда внутренней сферы:

а) соединения, в которых заряд внутренней сферы положителен, называют *комплексными катионами*;

б) если заряд внутренней сферы отрицателен, соединения называются *комплексными анионами*;

в) в тех случаях, когда внутренняя сфера нейтральна, мы имеем дело с *комплексами-неэлектролитами*.

II. В зависимости от природы лигандов:

а) комплексы типа двойных солей — ацидокомплексы, в которых все лиганды являются анионами (ацидолигандами):
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$;

б) комплексы с азотсодержащими лигандами:

- аммиаком — аммиакаты;
- органическими аминами — аминаты;

в) комплексы с кислородсодержащими лигандами:

- водой — аквакомплексы;
- гидроксид-ионами — гидроксокомплексы;
- спиртами — алкоголяты;
- эфирами — эфираты;

г) комплексы с фосфорсодержащими лигандами:

- органическими фосфинами PR_3 ;
- органическими фосфитами $\text{P}(\text{OR})_3$;

е) комплексы с ненасыщенными лигандами:

- оксидом углерода — карбонильные комплексы;
- этиленом и его производными;
- ацетиленом и его производными;
- ароматическими соединениями;

ж) гидридные комплексы, в которых лигандом является гидрид-ион H^- ;

з) комплексы с циклическими бидентатными (полидентатными) лигандами — хелатные соединения (от англ. *chelate* — клешня).

Следует отметить, что во внутренней сфере комплекса, как правило, находятся лиганды разной природы.

III. В зависимости от геометрической конфигурации комплекса:

- а) линейные комплексы;
- б) тетраэдрические комплексы;
- в) плоскостные комплексы;
- г) октаэдрические комплексы.

Как мы увидим дальше, геометрическая конфигурация комплекса зависит от электронной структуры центрального атома и типа гибридизации электронных орбиталей при образовании комплекса.

IV. В зависимости от количества ионов металла в их составе комплексы бывают одноядерные, биядерные и многоядерные.

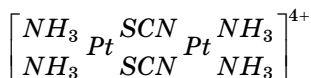
Биядерные комплексы могут различаться по своему составу и строению:

- а) каждый ион металла образует отдельную координационную сферу. При этом возможны два случая:

- один ион входит в состав комплексного катиона, а другой — в состав комплексного аниона, например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$;
- оба иона находятся в составе комплексов — неэлектролитов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$. Такие комплексы называются *молекулярными*;

- б) оба иона металла находятся в составе одной координационной сферы:

- ионы металла связаны между собой с помощью мостиков, например



Такие комплексы называют *мостиковыми*;

- ионы связаны между собой непосредственно за счет связей металл–металл. Такой вид связи имеет место в *кластерных* соединениях (от англ. cluster — скопление, гроздь).

НОМЕНКЛАТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Применяемая обычно номенклатура основана на рекомендациях Комитета по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC).

В формулах комплексов на первом месте слева стоит символ центрального атома, затем следуют формулы нейтральных и анионных лигандов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

Поскольку формулы многих лигандов сложны, их обычно заменяют условными обозначениями:

- en — этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
- py — пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$;
- ДМС — диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$;
- ДМСО — диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$;
- Thio — тиомочевина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$;
- ДМФА — диметилформаид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$;
- Ph_3P — трифенилфосфин $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Название внутренней сферы комплекса составляется в следующем порядке. Прежде всего указывают ацидолиганды, при этом к их обычным названиям прибавляется «о»: Cl^- — хлоро, CN^- — циано, NSC^- — тиоцианато.

Перед названием каждого вида ацидолигандов указывается их количество: 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта.

После анионных лигандов называют молекулы и их количество. Для нейтральных лигандов, в основном, сохраняются их обычные названия. Исключения составляют: H_2O — аква, NH_3 — аммин, CO — карбонил, NO — нитрозил.

Если название лиганда является сложным или содержит приставки «ди», «три» или «тетра», например, «диметилсульфоксид», «трифенилфосфин», то количество таких лигандов указывается так: 2 — бис, 3 — трис, 4 — тетракис.

После того как все лиганды названы, называют центральный атом и в скобках римской цифрой его степень окисления.

Порядок составления полного названия координационного соединения имеет некоторые особенности в зависимости от того, является ли комплекс нейтральным, положительно или отрицательно заряженным.

а) нейтральный комплекс называется словом в именительном падеже, причем степень окисления центрального атома не указывается.

Примеры:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ — тригидроксотриаквахром, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ — дихлоробис(трифенилфосфин)платина;

б) полное название катионного комплекса начинается с анионов внешней сферы — хлорид, сульфат, нитрат и т. д. Комплексный ион называется словом в родительном падеже.

Примеры: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ — нитрат гексамминкобальта (III), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ — хлорид дибромотетрамминплатины (IV);

в) в названии анионного комплекса вначале указывается комплексный анион с суффиксом «ат», а затем в родительном падеже катионы внешней сферы. Название центрального атома, входящего в состав аниона, может быть как русским, так и латинским.

Примеры:

$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ — тетрахлоропалладат (II) натрия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (III) калия.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Первым этапом исследования химического соединения является его элементный анализ. Качественный и количественный анализ комплекса позволяет установить его состав, т. е. выяснить, какие элементы и в каких количественных соотношениях входят в его состав. Вместе с тем результаты анализа ничего не говорят о строении комплекса, т. е. о том, какие частицы входят в состав внутренней сферы, а какие находятся во внешней сфере.

Для выяснения строения комплексов широко применяются разнообразные химические и физико-химические методы. Познакомимся с наиболее распространенными химическими и кондуктометрическими методами.

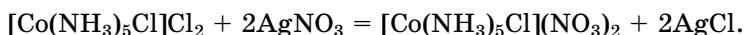
Будем исходить из того, что центральный атом связан со всеми лигандами достаточно прочно. Это имеет место во многих комплексах платины, палладия, кобальта, хрома, железа и других металлов. В таких случаях в растворах присутствуют только комплексный ион и ионы, находившиеся во внешней сфере.

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Рассмотрим в качестве примера комплексное соединение кобальта, анализ которого позволил установить его эмпирическую формулу $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Известные качественные реакции показали, что в растворе нет свободных ионов кобальта и молекул аммиака. Это свидетельствует о том, что эти частицы входят в состав внутренней сферы. Вместе с тем добавление к раствору комплекса соли серебра приводит к мгновенному выпадению белого осадка AgCl . Следовательно, ионы Cl^- находились во внешней сфере.

Теперь проведем количественный опыт. Растворим в воде навеску комплекса и добавим к раствору избыток нитрата серебра.

Выпавший осадок хлорида серебра отфильтруем, высушим и взвесим. Расчет покажет, что 1 моль комплекса дает 2 моля AgCl . Значит, из трех хлорид-ионов, содержащихся в комплексе, только два находятся во внешней сфере. Координационная формула комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, а его взаимодействие с нитратом серебра описывается уравнением.



КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Кондуктометрией называются методы исследования, основанные на измерении электрической проводимости растворов с помощью прибора, называемого *кондуктометром*.

Из курса физической химии вы знаете, что проводимость растворов электролита зависит от концентрации и подвижности ионов.

В соответствии с законом независимости движения ионов предельная молярная проводимость электролита λ_0 равна сумме предельных подвижностей катионов $\lambda_{0,+}$ и анионов $\lambda_{0,-}$:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}.$$

Из таблицы 11 (с. 254) видно, что все одновалентные ионы — катионы и анионы, за исключением H^+ и OH^- — обладают предельной подвижностью $40\text{--}80 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Отсюда следует, что растворы всех солей, диссоциирующих на два иона, имеют предельную молярную проводимость, равную $80\text{--}150 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Из приведенных данных также следует, что соли, распадающиеся на 3 иона, характеризуются величиной предельной молярной проводимости $200\text{--}270 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

В качестве иллюстрации рассмотрим ряд комплексных соединений платины (IV), который начинается с анионного комплекса $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и в результате постепенного замещения хлоридных лигандов молекулами аммиака заканчивается катионным комплексом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. Такие ряды комплексов называются *переходными рядами Вернера–Миолати*. По мере замещения анионов нейтральными молекулами изменяется заряд комплекса, а значит число ионов, на которые он диссоциирует, и величина молярной проводимости.

В таблице 12 приведены соединения, образующие переходный ряд Вернера–Миолати, и найденные опытным путем значения предельной молярной проводимости.

Т а б л и ц а 12

Предельная молярная проводимость комплексов

Соединения	Заряд комплекса	Число ионов	λ_0 , См·см ² ·моль ⁻¹
K ₂ [PtCl ₆]	-2	3	256,0
K[Pt(NH ₃)Cl ₅]	-1	2	108,0
[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]	0	0	1,5
[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl	+1	2	97,0
[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂	+2	3	229,0
[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃	+3	4	404,0
[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄	+4	5	523,0

Таким образом, определив экспериментально предельную молярную проводимость комплекса, можно установить количество ионов, находящихся во внешней сфере.

Так, если приготовить разбавленный ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) раствор комплекса $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, который мы исследовали химическими методами, и определить его молярную проводимость, она окажется равной 243 См·см²·моль⁻¹, что будет подтверждением правильности установленной нами координационной формулы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Кроме кондуктометрического метода существует ряд других физико-химических методов определения строения координационных соединений.

14.2. ИЗОМЕРИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерами (от греч. *isos* — равный, *meros* — часть) называются химические соединения, имеющие одинаковый состав, но разное строение, и поэтому различные свойства.

В координационной химии изомерия широко распространена. Рассмотрим некоторые виды изомерии.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Теоретическое значение координационной теории, созданной А. Вернером, состоит в том, что она впервые внесла в неорганическую химию пространственные представления. Явление геометрической изомерии сыграло важную роль в становлении и утверждении координационной теории.

Геометрическая изомерия связана с различным взаимным расположением лигандов во внутренней координационной сфере комплекса.

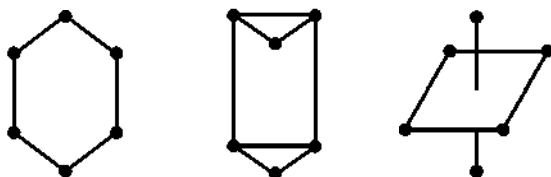


Рис. 76

Пространственные модели для координационного числа 6

Рассмотрим соображения, которые позволили Вернеру еще в 1893 г., задолго до появления рентгеноструктурного анализа, высказать вполне обоснованные представления о пространственном строении комплексных ионов, центральные атомы которых имеют координационные числа 4 и 6.

Выводы о пространственном строении Вернер сделал на основании сопоставления числа изомеров, которые могут получиться из данного соединения в результате реакций замещения.

Рассматривая пространственную конфигурацию комплексов с координационным числом 6, нужно было представить, какими способами могут разместиться шесть точек относительно седьмой, являющейся центром.

Для изображения строения таких ионов могут быть использованы три модели: шестиугольника, призмы и октаэдра (рис. 76).

Если взять симметрично построенные ионы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$ или $[\text{MeCl}_6]$, то никаких оснований предпочесть одну из этих моделей не будет. Если заменить одну из молекул аммиака какой-нибудь другой молекулой L или кислотным остатком X, получится ион состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ или $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$. Поскольку в исходном комплексе все молекулы NH_3 равноценны, замещение одной молекулы не дает возможности сделать выбор между тремя приведенными моделями. Если же заменить вторую молекулу NH_3 лигандом X (или L), получится комплекс состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$, расположение лигандов в котором может быть различным. Если исходить из

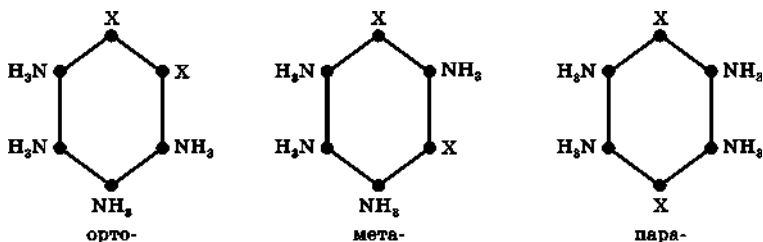


Рис. 77

Изомерия в случае модели шестиугольника

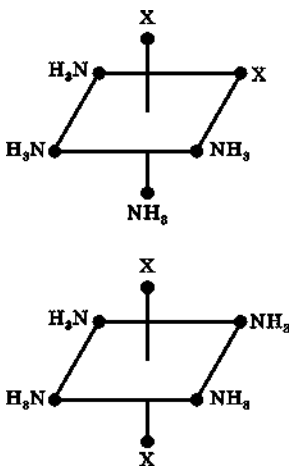


Рис. 78
Изомерия в случае
модели октаэдра

модели шестиугольника, ион $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ должен существовать в виде трех изомеров (см. рис. 77).

С таким видом изомерии мы встречались в органической химии на примере производных бензола.

Если исходить из модели призмы, то соединение $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ также должно существовать в виде трех изомеров.

В то же время модель октаэдра позволяет предсказать для иона $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ наличие только двух изомеров (рис. 78).

В одном изомере группы X находятся в соседних вершинах октаэдра. Этот изомер получил название цис-изомера. В другом изомере группы X расположены друг против друга. Этот изомер называется транс-изомером.

Итак, октаэдрическая модель требует отсутствия изомерии для $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$ и $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ и наличия двух изомеров для ионов типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$, т. е. для соединений, во внутренней сфере которых находятся четыре одинаковых лиганда и два других, одинаковых между собой, отличающихся от четырех остальных. Химическая природа лигандов не имеет значения.

Еще до появления координационной теории были получены два изомера соединений $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ и два изомера состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$. В связи с этим было принято, что координационному числу шесть соответствует модель октаэдра. Центральный атом находится в центре октаэдра, а лиганды — в вершинах. Монодентатные лиганды занимают одну вершину октаэдра, а бидентатные — две соседние вершины.

Для дальнейшего обоснования октаэдрической модели и выяснения вопроса, всегда ли координационное число 6 соответствует октаэдрической конфигурации, были необходимы дальнейшие исследования. Вернер с учениками в течение нескольких лет получили большое количество геометрически изомерных соединений, главным образом, кобальта и хрома. Достаточно сказать, что 20 лет спустя были известны 27 пар изомерных соединений кобальта.

Полученные результаты с очевидностью показали, что данное объяснение природы изомерии соединений типа $[\text{Mea}_4\text{b}_2]$ было строго обоснованным.

В последующие годы были получены геометрически изомерные соединения платины (IV), хрома (III), иридия (III), иридия (IV), рутения (III), родия (III).

Октаэдрическая модель позволяет предвидеть число и строение изомеров для всех случаев, когда состав комплекса известен.

Если взять, например, соединение типа $[\text{Mea}_3\text{b}_3]$, то можно предсказать, что оно должно существовать в виде двух геометрически изомерных модификаций (рис. 79).

Первый изомер называется *реберным*, второй — *граневым* (одинаковые лиганды находятся на одной грани октаэдра).

Для выяснения количества возможных изомеров удобно сравнивать характер отдельных координат октаэдра. Так, в первом изомере имеются координаты b-b, a-a и a-b, а во втором все три координаты одинаковы: a-b, a-b и a-b. Любые попытки найти третий вариант расположения лигандов окажутся безуспешными.

Очевидно, при увеличении числа разнообразных лигандов число теоретически возможных изомеров будет быстро возрастать. Так, если представить себе комплекс, в котором центральный атом связан с шестью различными лигандами $[\text{Meabcdef}]$, то теоретически он должен существовать в виде 15 геометрических изомеров.

К моменту создания координационной теории было известно, что координационное число двухвалентной платины равно 4. Было известно также, что дихлородиаминплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ существует в виде двух изомеров.

А. Вернер, создав координационное учение, пытался распространить его на соединения двухвалентной платины. Существуют лишь две геометрические фигуры, которые могут отражать строение комплексных соединений с координационным числом 4: это тетраэдр и квадрат.

В случае тетраэдрического строения комплексов независимо от состава внутренней сферы геометрическая изомерия невозможна.

В случае плоского строения комплексов соединения $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ должны существовать в виде двух геометрических изомеров (см. рис. 80).

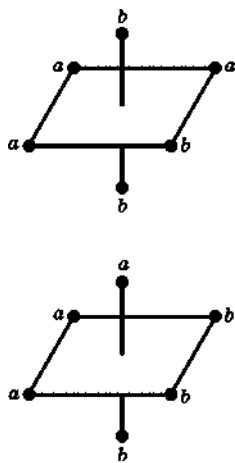


Рис. 79
Геометрические
изомеры Mea_3b_3

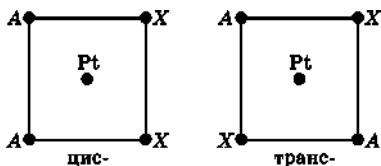


Рис. 80

Измерные соединения PtA_2X_2

Поскольку было известно, что соединения $[PtA_2X_2]$ существуют в виде двух изомеров, Вернер сделал вывод, что комплексы платины (II) имеют плоскочувратное строение. В дальнейшем были получены также геометрические изомеры комплексов палладия (II).

Измерные соединения различаются по цвету, растворимости и по отношению к некоторым реагентам.

В настоящее время известно, что плоскочувратное строение имеют комплексы золота (III), меди (III), серебра (II).

В то же время установлено, что комплексы кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), ртути (II), алюминия (III), галлия (III), индия (III), таллия (III) имеют тетраэдрическое строение.

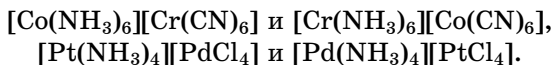
Комплексы никеля (II) с координационным числом 4 существуют как в тетраэдрической, так и в плоскочувратной форме. Конфигурация этих комплексов зависит от природы лигандов и растворителя.

Изучение геометрической изомерии позволило А. Вернеру сделать выводы о пространственном строении комплексных соединений с координационными числами 6 и 4. В дальнейшем правильность этих выводов была подтверждена рентгеноструктурными и другими физическими методами исследования.

КООРДИНАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

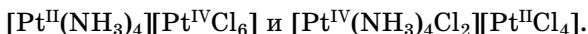
Координационная изомерия характерна для соединений, состоящих, по крайней мере, из двух комплексных ионов. Она обусловлена неодинаковым распределением лигандов между катионом и анионом.

Примерами координационных изомеров могут служить

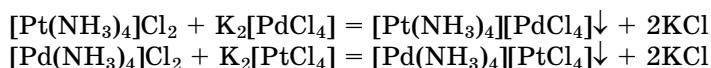


В приведенных соединениях комплексный катион и комплексный анион содержат в качестве центральных атомов ионы разных металлов.

Координационными изомерами являются также соединения, в которых комплексный катион и комплексный анион содержат один и тот же металл, но в разной степени окисления, например:



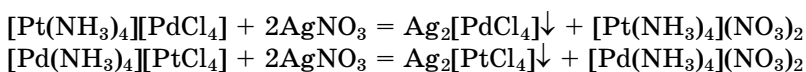
Строение координационных соединений определяется, прежде всего, способом получения. Они обычно получаются в результате реакций двойного обмена.



Координационные изомеры часто обладают разной окраской.

Строение координационных изомеров часто устанавливают путем изучения реакции обменного разложения с подходящими реагентами.

Так, строение изомеров можно выяснить, если провести их взаимодействие с нитратом серебра:



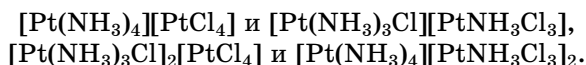
В первом случае выпавший осадок содержит палладий, а во втором — платину.

КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЯ

Рассмотренные в предыдущем параграфе координационные изомеры имеют разное строение, но одинаковый элементный состав и одинаковые молекулярные массы.

Координационные полимеры имеют одинаковый элементный состав, но различаются не только распределением лигандов между катионом и анионом, но и величиной молекулярной массы.

Мы знаем, что дихлородиамминплатина существует в виде цис- и транс-изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, представляющих собой мономерные комплексы. Существует ряд соединений, которые являются координационными полимерами, а именно:



Все эти соединения имеют одинаковый химический состав, но два первых соединения являются координационными димерами, а два последних — тримерами по отношению к $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Таким образом, за счет геометрической изомерии, координационной изомерии и координационной полимерии соединение, имеющее эмпирический состав $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ существует в виде шести модификаций, резко различающихся по свойствам.

Координационное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, как мы уже знаем, должно существовать в виде двух геометрических изомеров — реберного и граневого.

Известен ряд соединений того же эмпирического состава, но обладающих двойной молекулярной массой, в частности $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, а также $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. При этом последнее соединение получено в двух изомерных формах за счет геометрической изомерии катиона. Можно предвидеть также существование еще двух соединений за счет изомерии аниона.

Можно также привести примеры:

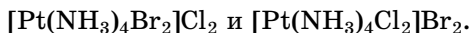
- тримера — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$;
- тетрамера — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$;
- пентамера — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$.

Таким образом, за счет координационной полимерии количество соединений, имеющих одинаковый эмпирический состав, резко возрастает.

Основным путем синтеза координационных полимеров является использование реакций двойного обмена между солями, так же как при получении координационных изомеров.

ИОНИЗАЦИОННАЯ МЕТАМЕРИЯ (ИЗОМЕРИЯ)

Этот вид изомерии возможен только для катионных комплексов. Приведем пример двух таких изомеров:



Оба соединения имеют одинаковый состав, одинаковые молекулярные массы и отличаются друг от друга только распределением анионов между внутренней и внешней сферой.

Различить такие изомеры можно, используя реакции двойного обмена с подходящими реагентами.

Так, при добавлении к раствору первого соединения избытка нитрата серебра образуется белый осадок AgCl , в то время как в результате реакции со вторым соединением выпадает желтый осадок AgBr .

В то же время обнаружить различия между этими изомерами с помощью кондуктометрического метода невозможно, так как комплексные катионы имеют одинаковые заряды.

ГИДРАТНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Гидратная изомерия заключается в том, что соединения одного и того же состава различаются по функции воды, входящей в состав соединения.

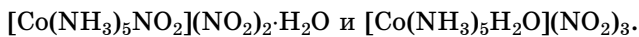
Классическим примером изомерии этого типа является изомерия хлорида хрома (III) — $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это соединение извест-

но в трех модификациях. Одна из этих модификаций окрашена в серо-синий цвет. При растворении в воде получается фиолетовый раствор. По данным Вернера, она представляет собой хлорид гексааквохрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Молекулярная электрическая проводимость раствора характерна для соединений, распадающихся на четыре иона. При действии на раствор избытка нитрата серебра осаждаются все 3 иона хлора. Две другие модификации $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при растворении в воде дают растворы зеленого цвета.

Одна из модификаций, изученная Вернером, характеризуется тем, что нитрат серебра осаждает из подкисленного раствора только $1/3$ содержащихся в соединении хлорид-ионов. Ей приписывается координационная формула $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из раствора другой модификации в тех же условиях нитратом серебра осаждаются $2/3$ хлорид-ионов.

Следовательно, ее координационная формула $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Удаление молекулы координированной воды из комплекса приводит к переходу хлорид-иона из внешней сферы во внутреннюю.

В качестве других примеров гидратных изомеров можно привести комплексы кобальта



СВЯЗЕВАЯ ИЗОМЕРИЯ

Этот вид изомерии возможен для координационных соединений, в состав которых входят амбидентатные лиганды.

Амбидентатными называются монодентатные лиганды, содержащие два разных атома, с помощью которых может осуществляться связь с центральным атомом.

Первый случай такой изомерии был обнаружен Иоргенсенем. В процессе синтеза нитрокомплексов кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ путем взаимодействия нитрита натрия с аквакомплексами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$ он получил два разных соединения, различающихся окраской и отношением к разбавленным кислотам. В одном соединении связь нитрогруппы с центральным атомом кобальта осуществляется через азот $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$, а в другом — через кислород $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{X}_2$. Соединения первого типа называются нитрокомплексами, а второго — нитритокомплексами.

В последнее время были получены и изучаются роданидные связевые изомеры кобальта. По аналогии с органическими соединениями $\text{R}-\text{SCN}$ и $\text{R}-\text{NCS}$ комплексные соединения, в которых роданидная группа связана с центральным атомом через серу, называют тиоцианатными, а связанные через азот — изотиоцианатными. В соответствии с современной номенклатурой

в названиях лигандов указывают символ атома, через который осуществляется связь, например:

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ — тетраakis(тиоцианато-N)кобальтат(II) натрия,
 $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ — тетраakis(тиоцианато-S)меркурат(II) натрия.

Способ координации тиоцианатного лиганда зависит, главным образом, от природы центрального атома. В некоторых случаях на способ координации влияет также природа других лигандов, находящихся во внутренней сфере вместе с тиоцианатным лигандом.

14.3. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для описания химической связи в координационных соединениях применяются 3 метода:

- 1) метод валентных связей;
- 2) метод молекулярных орбиталей;
- 3) теория кристаллического поля.

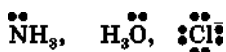
Два первых метода были подробно рассмотрены в главе 5. Применение теории кристаллического поля будет описано в данной главе.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

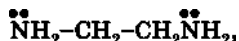
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи играет решающую роль при образовании комплексных соединений. Не случайно, по определению Б. В. Некрасова, *комплексными называются соединения, которые образуются из составных частей без возникновения новых электронных пар*.

Кальвин и Мартел определяют комплексное соединение как *продукт сочетания иона металла с донором электронов*.

Таким образом, в соответствии с методом валентных связей между центральным атомом и лигандами осуществляется ковалентная связь, которая образуется по донорно-акцепторному механизму. *Центральный атом является акцептором электронных пар*, имея пустые орбитали. *Лиганды обладают неподеленными электронными парами и являются донорами*. *Количество связей, которые может образовать лиганд — его дентатность, определяется числом донорных атомов*, т. е. атомов, имеющих неподеленные электронные пары. Так, монодентатные лиганды имеют один донорный атом:



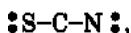
бидентатные лиганды — два донорных атома, например этилен-диамин:



тридентатные лиганды — три донорных атома, например диэтил-лентриамин:



Амбидентатные лиганды, такие как тиоцианат-ион, содержат два донорных атома:



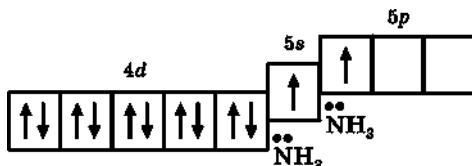
но являются, как правило, монодентатными лигандами. При этом они могут соединяться с двумя разными атомами металла, становясь мостиками между ними.

Важное значение в теории валентных связей имеет концепция *гибридизации атомных орбиталей*.

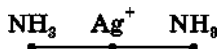
1. Ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Электронная формула центрального иона Ag^+ : $4d^{10}$

Электронно-структурная формула:



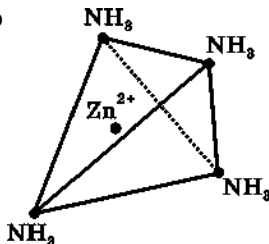
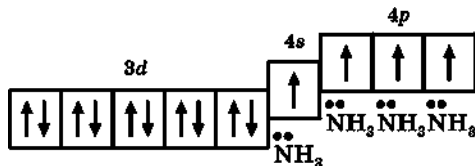
В пределах валентной оболочки иона Ag^+ имеются вакантные $5s$ - и $5p$ -орбитали, они являются акцепторами неподеленных электронных пар молекул аммиака. Эти орбитали образуют две гибридные sp -орбитали. Комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ является линейным.



2. Ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Электронная формула иона Zn^{2+} : $3d^{10}$

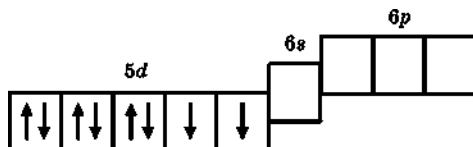
Электронно-структурная формула:



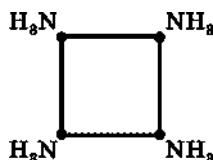
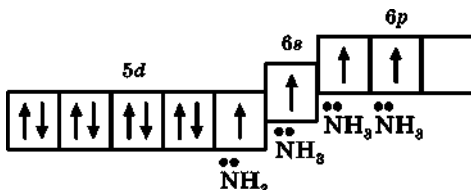
В данном случае акцепторами электронных пар являются орбиталь $4s$ - и все три $4p$ -орбитали. Образуются четыре sp^3 -гибридные орбитали. Комплекс имеет форму тетраэдра.

3. Ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Электронная конфигурация иона Pt^{2+} : $5d^8$



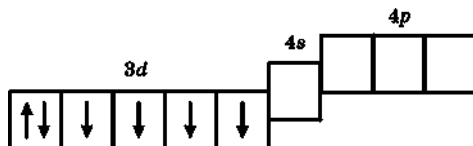
В соответствии с правилом Хунда в свободном ионе Pt^{2+} на $5d$ -орбиталях имеются два неспаренных электрона. Для образования с лигандами более прочных связей энергетически выгодным оказывается спаривание этих электронов:



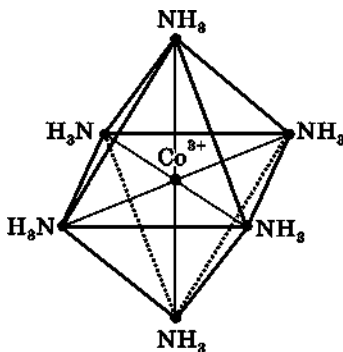
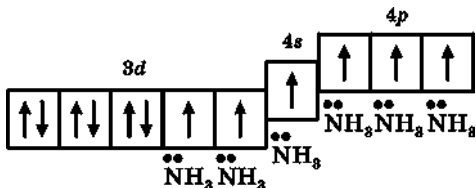
Орбитали $5d$ -, $6s$ - и две орбитали $6p$ - образуют четыре dsp^2 -орбитали, направленные к вершинам квадрата. Комплексный катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет плоскоквадратную конфигурацию.

4. Ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Электронное строение иона Co^{3+} : $3d^6$



Так же как при образовании комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в этом случае происходит спаривание электронов:

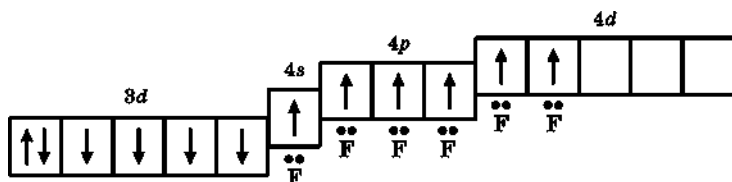


Две орбитали $3d$ -, орбиталь $4s$ - и три орбитали $4p$ - образуют шесть ги-

бридных орбиталей d^2sp^3 , направленных к вершинам октаэдра. *Комплексный катион имеет октаэдрическую конфигурацию.*

5. Комплексный анион $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

В отличие от предыдущего комплекса, в данном случае лигандами являются шесть ионов F^- . Это приводит к изменению вида гибридизации — здесь не происходит спаривания электронов:



В гибридизации при образовании этого комплекса участвуют $4d$ -орбитали, т. е. d -орбитали внешнего уровня.

Тип гибридизации — sp^3d^2 . Комплексы, образованные гибридными орбиталями с участием внешних d -орбиталей, называются *внешнеорбитальными*.

Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в образовании которого участвуют орбитали внутреннего электронного уровня — $3d$, называется *внутриорбитальным*.

Таким образом, характер гибридизации зависит от природы лигандов.

Вместе с тем комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$, так же как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, *имеет октаэдрическую конфигурацию.*

Метод валентных связей позволяет предсказать не только геометрическую конфигурацию комплекса, но и его магнитные свойства. Известно, что вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, являются *парамагнитными* (втягиваются внешним магнитным полем). Молекулы, в которых все электроны спарены, обладают *диамагнитными свойствами* (выталкиваются магнитным полем). Анализ структуры пяти рассмотренных комплексов показывает, что только $[\text{CoF}_6]^{3-}$ обладает парамагнитными свойствами, остальные являются диамагнетиками.

Некоторые лиганды содержат помимо неподеленных электронных пар вакантные орбитали. К ним относятся соединения фосфора и серы, в атомах которых есть пустые $3d$ -орбитали, а также многочисленные ненасыщенные органические соединения (CO , этилен и его производные и др.).

Такие лиганды образуют с центральным атомом помимо обычной донорно-акцепторной связи вторую связь за счет смещения электронной плотности с заполненной гибридной орбитали

металла на вакантную орбиталь лиганда. Такая связь называется *π-дативной связью*.

Образование *π-дативной* связи на геометрическую конфигурацию комплекса не влияет. Однако наличие *π-дативной* связи существенно влияет на различные физико-химические свойства комплекса.

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В 1930-х гг. в координационной химии возникло новое направление, которое явилось развитием на новом уровне электростатических представлений. Это направление получило название *теории кристаллического поля*.

Основные идеи этой теории, сформулированные Г. Бете и А. Фан-Флеком, состоят в том, что электронные уровни центрального атома могут претерпевать изменения под влиянием окружающих его лигандов.

Основные принципы теории кристаллического поля состоят в следующем.

1. Рассматривается чисто электростатическое взаимодействие центрального атома с лигандами.

2. Принимаются во внимание только *d*-орбитали центрального атома.

3. Лиганды рассматриваются как отрицательно заряженные точки, их электронная структура не принимается во внимание.

4. Рассматривается электростатическое влияние поля лигандов на *d*-орбитали центрального атома.

В изолированном газообразном ионе или в сферически симметричном поле все пять *d*-орбиталей имеют одну и ту же энергию, иными словами, уровень *d*-орбиталей *пятикратно вырожден*. Однако в комплексных соединениях наличие лигандов приводит к понижению симметрии, а это вызывает *расщепление энергетических уровней*. Характер расщепления зависит от того, как расположены лиганды.

I. Расщепление в октаэдрическом поле лигандов

Виды *d*-орбиталей и их ориентация в пространстве были рассмотрены в параграфе 3.4.

При подходящем выборе системы координат все шесть лигандов в октаэдрическом комплексе будут располагаться на осях и будут сильнее отталкивать электроны, находящиеся на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Пребывание электронов на этих орбиталях станет невыгодным, или, другими словами, энергия этих орбиталей увеличивается. В то же время орбитали, расположенные

между осями, подвергаются более слабому воздействию лигандов и оказываются более доступными для электронов, т. е. их энергия уменьшается.

Таким образом, в октаэдрическом поле пять эквивалентных орбиталей расщепляются на две группы (рис. 81). Разница энергий верхнего и нижнего состояний обозначается Δ или $10Dq$ и называется *параметром расщепления*.

Энергия исходного уровня не лежит точно посередине между расщепленными уровнями. Если принять за нуль средневзвешенную энергию d -орбиталей, то для t_{2g} энергии равны $-2/5\Delta$, а для e_g — $+3/5\Delta$. Тогда

$$(-2/5\Delta) \cdot 3 + (3/5\Delta) \cdot 2 = 0.$$

Такой выбор нуля обусловлен чисто арифметическими удобствами и допустим, так как все выводы теории кристаллического поля основываются на разности энергий t_{2g} и e_g , а не на их абсолютных значениях.

Таким образом, дважды вырожденные e_g орбитали повышают свою энергию на величину $3/5\Delta$ ($6Dq$), а трижды вырожденные t_{2g} понижают на $2/5\Delta$ ($4Dq$).

II. Расщепление в тетраэдрическом поле лигандов

В случае тетраэдрической конфигурации комплекса лиганды располагаются не на координатных осях и потому сильнее дестабилизируют орбитали, находящиеся между осями, т. е. d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Расщепление уровней атомных орбиталей показано на рис. 82.

Таким образом, получается стабилизированное двукратно вырожденное состояние и более высокоэнергетическое трехкратно вырожденное состояние.

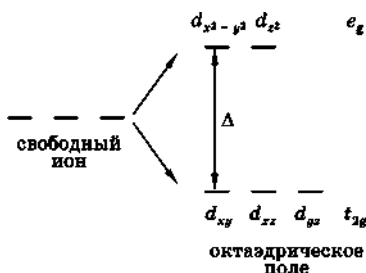


Рис. 81
Расщепление d -орбиталей
в октаэдрическом поле

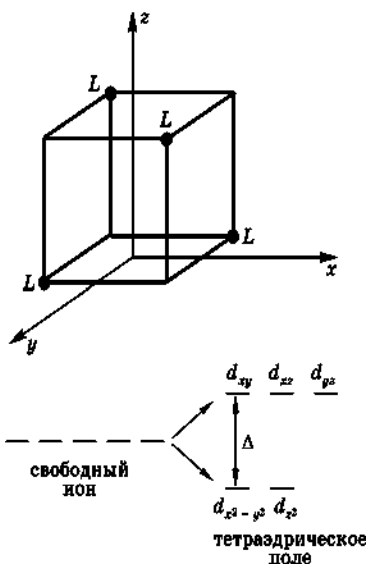


Рис. 82
Расщепление d -орбиталей
в тетраэдрическом поле

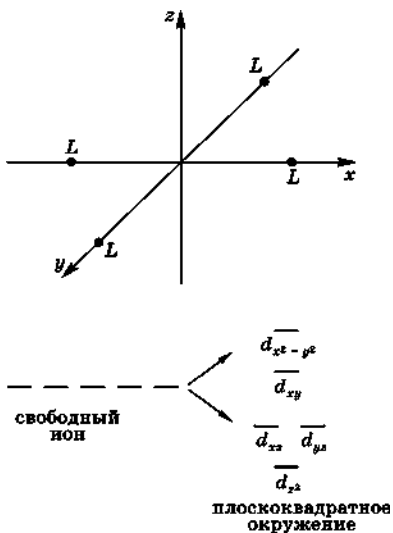


Рис. 83
Расщепление d-орбиталей
в плоском квадрате

Поле, создаваемое шестью октаэдрически расположенными лигандами, сильнее поля четырех лигандов в тетраэдре, поэтому параметр расщепления в октаэдрическом поле больше параметра расщепления Δ в тетраэдрических комплексах: $\Delta_{\text{тетр}} = 4/9\Delta_{\text{окт}}$.

III. Расщепление при квадратной координации

При квадратной координации лиганды L расположены на осях x и y . Поэтому сильнее всего дестабилизирована орбиталь $d_{x^2-y^2}$.

Несколько слабее отталкивается орбиталь, расположенная между осями x и y . Более низкой энергией обладают дважды вырожденные уровни d_{xz} и d_{yz} (рис. 83).

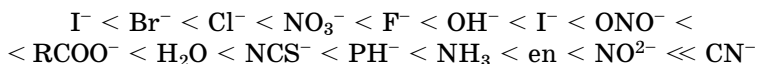
Параметр расщепления Δ является количественной характеристикой расщепления.

Величина Δ зависит от следующих факторов.

1. От валентности центрального атома. Для гидратированных двухвалентных ионов элементов первой вставной декады $\Delta \cong 10\,000\text{ см}^{-1}$. Для трехвалентных ионов $\Delta \cong 20\,000\text{ см}^{-1}$. ($1\text{ eV} = 23\text{ ккал/моль} = 8068\text{ см}^{-1}$).

2. От положения элементов в периодической системе. При переходе от элементов первой вставной декады к элементам II и III декад Δ увеличивается на 20–30% (при тех же лигандах).

3. От природы лигандов. При одном и том же центральном атоме параметры расщепления увеличиваются в ряду:



Этот ряд лигандов называется *спектрохимическим рядом Цукида*.

d -электроны стремятся занять положения, при которых энергия минимальна. Переход электронов на соответствующие уровни сопровождается выделением энергии, называемой *энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)*. ЭСКП тем выше, чем больше электронов находится на уровне t_{2g} по сравнению с e_g .

Т а б л и ц а 13

Распределение *d*-электронов в октаэдрических комплексах

Электронная конфигурация	Центральные атомы	Слабое поле			Сильное поле		
		t_{2g}	e_g	ЭСКП, ед. Δ	t_{2g}	e_g	ЭСКП, ед. Δ
d^0	Sc ³⁺ , Ca ²⁺			0			0
d^1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	↓		0,4	↓		0,4
d^2	Ti ²⁺ , V ³⁺	↓ ↓		0,8	↓ ↓		0,8
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺	↓ ↓ ↓		1,2	↓ ↓ ↓		1,2
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	↓ ↓ ↓	↓	0,6	↑ ↓ ↓ ↓		1,6
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	↓ ↓ ↓	↓ ↓	0	↑ ↑ ↑ ↓		2,0
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺ , Ir ³⁺	↑ ↓ ↓ ↓	↓ ↓	0,4	↑ ↑ ↑ ↑		2,4
d^7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	↑ ↑ ↑ ↓	↓ ↓	0,8	↑ ↑ ↑ ↑	↓	1,8
d^8	Ni ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺	↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓	1,2	↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓	1,2
d^9	Cu ²⁺ , Ag ²⁺	↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓	0,6	↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓	0,6
d^{10}	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺	↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑	0	↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑	0

В таблице 13 дано распределение электронов по уровням в октаэдрическом поле для разных центральных атомов. Там же приводятся значения ЭСКП.

Заполнение орбиталей электронами происходит в порядке увеличения их энергии и в соответствии с правилом Хунда.

Если количество *d*-электронов меньше или равно числу орбиталей, электроны располагаются в соответствии с правилом Хунда по одному.

Если число *d*-электронов начинает превышать число стабилизированных t_{2g} -уровней, то возникают два варианта: четвертый электрон либо поступает на уровень с большей энергией e_g , либо остается на уровне t_{2g} , спариваясь с одним из уже имеющихся там электронов.

Для перевода электрона на орбиталь, где уже имеется один электрон, нужно затратить некоторую энергию Р. Возможны 2 случая.

1. ЭСКП < Р, т. е. затрата энергии на спаривание электронов больше энергии стабилизации. Спаривание электронов не происходит, электроны занимают те же орбитали, что и в свободном атоме. Такое состояние называют *высокоспиновым*.

2. ЭСКП > Р. Выигрыш энергии за счет стабилизации кристаллическим полем больше энергии, требуемой для спаривания электронов. Образующиеся комплексы являются *низкоспиновыми*.

Из таблицы видно, что высокоспиновое и низкоспиновое состояния октаэдрических комплексов возможны при конфигурациях d^4 – d^7 .

Первый случай имеет место в случае *слабого поля лигандов*, когда преобладающим является взаимное отталкивание электронов — четвертый d -электрон поступает на уровень e_g — получается высокоспиновый комплекс.

В случае *сильного поля лигандов*, преодолеть которое трудно, электрон спаривается с одним из электронов на уровне t_{2g} .

В качестве примеров можно взять комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$, которые мы рассматривали по методу валентных связей.

Для иона Co^{3+} энергия, необходимая для спаривания электронов, $P = 250,8$ кДж/моль.

В соответствии с положением в спектрохимическом ряду Цу-хида для F^- $\Delta = 155,1$ кДж/моль, а для NH_3 $\Delta = 275,0$ кДж/моль. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный на основании метода валентных связей: комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — диамагнитен, а $[\text{CoF}_6]^{3-}$ — парамагнитен.

Действие поля лигандов оказывает влияние на самые разные свойства комплексов. Связано это с тем, что в поле лигандов d -электроны стремятся избегать определенных областей пространства и предпочитают одни орбитали другим.

Несферическое распределение d -электронов, в свою очередь, влияет на координационное окружение центрального иона.

ИЗМЕНЕНИЕ ИОННЫХ РАДИУСОВ

На рис. 84 показана зависимость ионных радиусов двухзарядных ионов первого ряда переходных элементов от атомного номера. Через точки, соответствующие ионам Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} с конфигурациями $t_{2g}^0 e_g^0$, $t_{2g}^3 e_g^2$ и $t_{2g}^6 e_g^0$, можно провести плавную кривую. Во всех трех случаях распределение d -электронов является сферическим, так как d -орбитали здесь либо пустые, либо полностью заняты. Вследствие недостаточного экранирования d -электронов от ядра с ростом атомного номера ионный радиус уменьшается. Значения радиусов всех остальных элементов лежат ниже плавной кривой, такое отклонение объясняется несимметричным распределением d -электронов в указанных ионах.

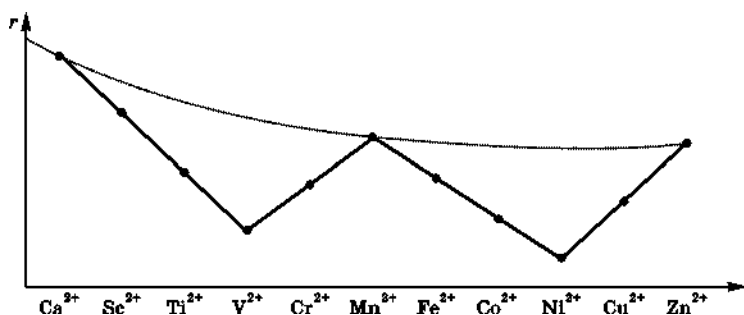
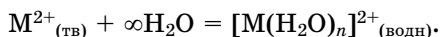


Рис. 84
Относительные значения ионных радиусов

Ион Ti^{2+} имеет конфигурацию t_{2g}^2 . Это значит, что отрицательный заряд двух d -электронов сконцентрирован в области, удаленной от линий связи металл–лиганд. Следовательно, два d -электрона лишь в малой степени заслоняют отрицательно заряженные лиганды от положительно заряженного иона металла — лигандам удастся приблизиться к центральному иону в большей степени, чем в случае симметричного распределения d -электронов. У иона V^{2+} этот эффект выражен в еще большей степени, так как три t_{2g} -электрона экранируют ион металла еще слабее. Далее следуют ионы Cr^{2+} и Mn^{2+} , у которых появляются дополнительные электроны на орбитали e_g . На этих орбиталях электронная плотность повышена между центральным ионом и лигандами. Поэтому e_g -электроны сильнее экранируют ион металла и ионный радиус возрастает. Аналогичная картина наблюдается во второй половине этого ряда.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОТ ГИДРАТАЦИИ

Теплотой гидратации называется тепловой эффект реакции



С уменьшением радиуса ионов притяжение между ионом металла и диполями воды усиливается, поэтому увеличивается энергия гидратации.

На рис. 85 показана энергия гидратации двухвалентных ионов первого ряда переходных металлов.

Из графика видно, что при переходе от Ca^{2+} к Zn^{2+} энергии гидратации увеличиваются. Однако вместо ожидаемого монотонного возрастания ΔH наблюдается кривая с двумя экстремальными

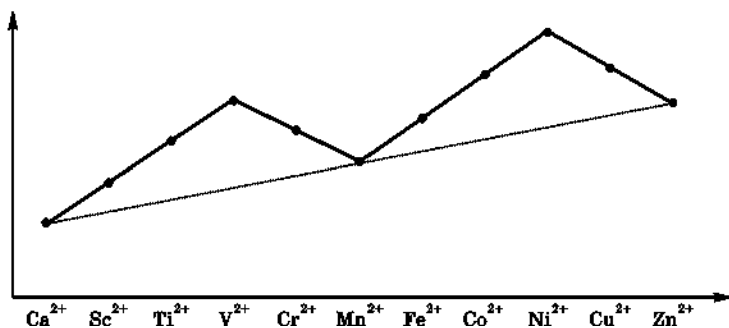


Рис. 85

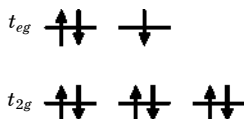
Энергия гидратации двухвалентных ионов

точками, причем характер кривой подобен графику изменения ионных радиусов, приведенному на рис. 84. Таким образом, увеличение энергии гидратации некоторых ионов связано с эффектом кристаллического поля.

ЭФФЕКТ ЯНА–ТЕЛЛЕРА

ЭСКП может стать причиной искажения геометрии координационных соединений. Если число электронов на d -орбиталях равно кратности вырождения (или удвоенной кратности), то облако симметрично и не вызывает искажений комплекса.

В случае октаэдрических комплексов такое положение имеет место в комплексах с конфигурацией центрального иона d_0 , d_3 , d_5 , d_6 и d_{10} . В других случаях неравномерное распределение d -электронов приводит к тому, что некоторые лиганды испытывают большее, чем другие, отталкивание. Рассмотрим в качестве примера ион Cu^{2+} .



Предположим, что два электрона находятся на орбитали $d_{x^2-y^2}$, а один — на орбитали d_{z^2} . Рассматривая изменение ионных радиусов, мы отмечали, что на e_g -орбиталях электронная плотность повышена в области между центральным ионом и лигандами и это приводит к увеличению расстояния. Поскольку мы предположили, что на орбитали $d_{x^2-y^2}$ больше электронов, чем на орбитали d_{z^2} , октаэдр сплюснен. Если бы на d_{z^2} находилось два электрона, а на $d_{x^2-y^2}$ — один, октаэдр был бы вытянут вдоль оси z .

Таким образом, асимметрия заполнения d -орбиталей порождает асимметрию комплексов. Сильное искажение бывает в тех случаях, когда e_g -орбитали заполнены неодинаково. Это имеет место для высокоспиновых комплексов с конфигурациями d_4 и d_9 и для низкоспиновых, имеющих конфигурацию d_7 или d_9 .

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях обычно обусловлены переходами d -электронов. Простейший комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ содержит только один d -электрон. В спектре этого комплекса в видимой области имеется одна полоса с минимумом при 500 нм. Этот минимум относится к переходу электрона с t_{2g} -орбитали на орбиталь e_g . Энергия поглощаемого кванта света $\Delta E = h\nu$ должна быть точно равной параметру расщепления Δ . Таким образом, зная длину волны поглощаемого света, соответствующую окраске комплекса, можно рассчитать по формуле $\nu = c/\lambda$ частоту колебаний и, следовательно, параметр расщепления Δ . При этом следует учитывать, что окраска комплекса определяется длиной волны *пропускаемого света* (т. е. дополнительного к поглощаемому). Так для комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ спектр соответствует поглощению зеленого света, а окраска комплекса — фиолетовая.

Приведенный выше ряд лигандов называется спектрохимическим, потому что сила поля лигандов влияет на цвет координационного соединения. При замене в комплексе одного лиганда другим, расположенным в спектрохимическом ряду правее (т. е. обладающим большей силой поля), значение Δ возрастет и комплекс поглощает лучи света с меньшей длиной волны.

Так, например, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ красного цвета, а его изомер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ — желтый. В ряду комплексов Cu^{2+} при переходе от $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ к $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ цвет меняется от зеленого к голубому, а затем к сине-фиолетовому.

Если переходы d -электронов невозможны, комплексы бесцветны. Это имеет место в тех случаях, когда на d -орбиталях электроны отсутствуют (Ca^{2+}) либо они полностью заполнены (Zn^{2+}).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Исходя из теории кристаллического поля можно объяснить способность координационных соединений к восстановлению или окислению. Так, известно, что в водных растворах ион Co^{3+} является сильнейшим окислителем, т. е. ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ стремится

присоединить электрон и превратиться в гидратированный ион кобальта (II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

В то же время комплексы Co (II), содержащие во внутренней сфере аммиак или амины, обладают сильно выраженными восстановительными свойствами, т. е. стремятся к превращению в комплексы трехвалентного кобальта.

Это связано с тем, что в сильном поле аммиака или аминов ион Co^{2+} находится в низкоспиновом состоянии и содержит один электрон на e_g -орбитали. Переход кобальта (II) в Co^{3+} энергетически выгоден, так как в результате отрыва электрона с e_g -орбитали образуется комплекс, в котором все 6 d -электронов находятся на t_{2g} -орбиталях. В то же время в акваионе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ центральный ион находится в высокоспиновом состоянии, содержит неспаренные d -электроны на t_{2g} -орбиталях и охотно принимает электрон.

Теория кристаллического поля достаточно просто и наглядно объясняет многие свойства координационных соединений: магнитные свойства, искажение высокосимметричных комплексов, цветность, стабилизацию полем лигандов определенных валентных состояний и другие. Вместе с тем, теория кристаллического поля рассматривает только электростатическое влияние лигандов на центральный ион и не учитывает возможность перекрывания валентных орбиталей иона металла и лигандов. Кроме того, с помощью этой теории невозможно описать π -связи.

ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Теория поля лигандов, созданная в 1950-х гг. прошлого века Л. Ортелом, К. Йоргенсеном и К. Бальхаузенем, объединила в себе основные положения теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей.

Энергетические диаграммы координационных соединений строятся по тому же принципу, что и МО двухатомных молекул (глава 5). Рассмотрим порядок построения энергетических диаграмм октаэдрических комплексов ионов переходных металлов, расположенных в 4 периоде периодической системы. Валентными орбиталями этих ионов являются $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ — всего 9 орбиталей. Геометрическая конфигурация и ориентация в пространстве всех этих орбиталей были показаны на рис. 17 и 18.

Если выбрать систему координат, как при рассмотрении расщепления энергетических уровней в октаэдрическом поле лигандов, все шесть лигандов будут находиться на трех координатных

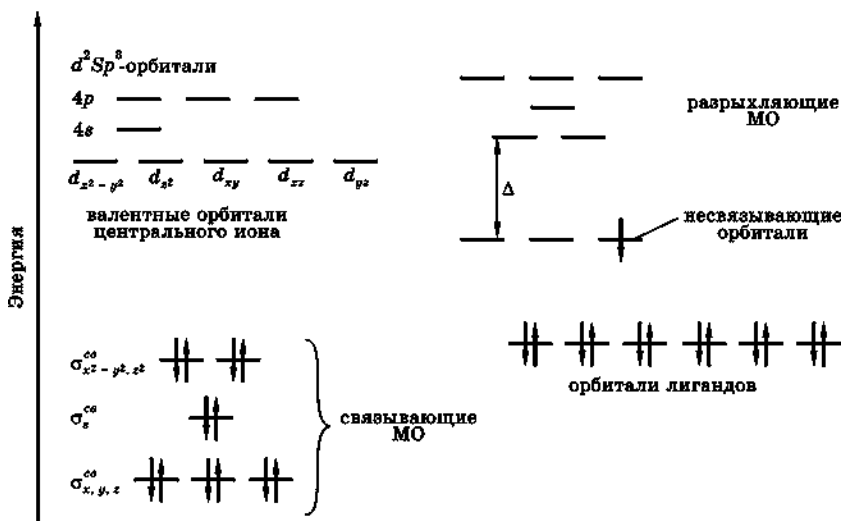


Рис. 86
Образование МО иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$

осях. Тогда, исходя из симметрии орбиталей, в образовании МО могут участвовать орбитали: $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$.

Остальные орбитали — $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$, которые не могут участвовать в образовании МО, называются *несвязывающими*. Молекулярные орбитали комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ представлены на рис. 86.

На рисунке справа находятся орбитали шести лигандов, на которых находятся 12 электронов. Слева сверху показаны 9 валентных орбиталей иона Ti^{3+} , на которых находится один d -электрон. В результате взаимодействия шести орбиталей лигандов с шестью d^2sp^3 -гибридными орбиталями иона Ti^{3+} образуются двенадцать молекулярных орбиталей: шесть связывающих и шесть разрыхляющих, на которых должны разместиться 13 электронов. При образовании МО электроны теряют свою индивидуальность и принадлежат молекуле в целом, но для простоты можно считать, что все 12 электронов, принадлежавшие ранее лигандам, переходят на связывающие МО, которые заполняются полностью. Единственный оставшийся электрон переходит на одну из несвязывающих орбиталей. Все разрыхляющие орбитали остаются пустыми.

Электронная конфигурация иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ выглядит следующим образом:

$$(\sigma_{x,y,z}^{ce})^6 (\sigma_s^{ce})^2 (\sigma_{x^2-y^2,z^2}^{ce})^4 (\pi_{xz,xy,yz})^1.$$

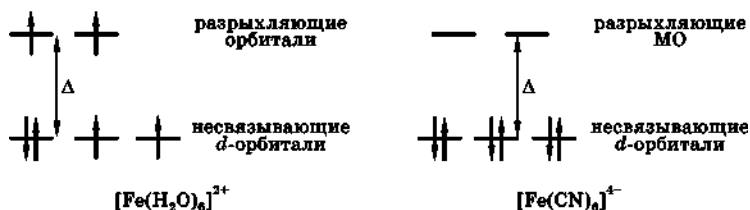


Рис. 87

Высокоспиновый и низкоспиновый октаэдрические комплексы
с d^6 -конфигурацией

В комплексах $[\text{ML}_6]^{2+}$, где центральными ионами являются Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , содержатся соответственно 2, 3 и 4 d -электрона. Все эти электроны будут находиться на несвязывающих d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталях. При переходе к комплексам Fe^{2+} , содержащего шесть d -электронов, возникают два способа размещения этих электронов на молекулярных орбиталях. Рассмотрим в качестве примеров комплексы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис. 87).

Если энергетический интервал Δ между несвязывающими и разрыхляющими орбиталями невелик, электроны распределяются по ним подобно тому, как это было в свободном катионе, т. е. стремятся занять все пять орбиталей. В этом случае энергия, необходимая для образования новых электронных пар, превышает Δ и образующийся комплекс оказывается *высокоспиновым* (спин-свободным). Если же энергетический интервал Δ превышает энергию спаривания электронов, они оказываются спаренными на нижнем подуровне — образуется *низкоспиновый* (спин-спаренный) комплекс.

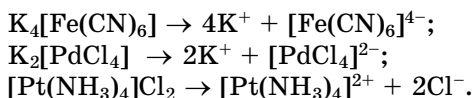
Построение МО тетраэдрических и квадратных комплексов, которые мы рассматривать не будем, производится подобно МО октаэдрических комплексов.

14.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

ПЕРВИЧНАЯ И ВТОРИЧНАЯ ДИССОЦИАЦИИ

При растворении комплексного соединения в воде или другом полярном растворителе оно распадается на комплексный ион и ионы, находящиеся во внешней сфере. Этот процесс называется *первичной диссоциацией*. В процессе первичной диссоциации

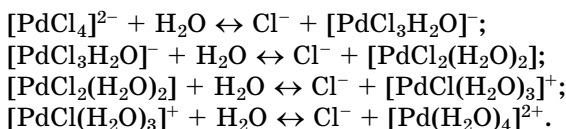
комплексы ведут себя как *сильные электролиты*, т. е. распад происходит полностью, необратимо:



В случае комплексов-неэлектролитов первичная диссоциация отсутствует, поэтому они называются *неэлектролитами*.

Далее молекулы растворителя, взаимодействуя с комплексом, проникают во внутреннюю сферу, вытесняя из нее лиганды (координационное число при этом остается постоянным). Этот процесс называется *вторичной диссоциацией*. В процессе вторичной диссоциации комплексы ведут себя как *слабые электролиты*, т. е. диссоциация происходит лишь частично, ступенчато, в растворе устанавливаются равновесия.

Напишем в качестве примера уравнения вторичной диссоциации тетрахлоропалладат(II)-иона:



Эти равновесия называются *акватационными*. В тех случаях, когда растворителем является другая жидкость, они называются *сольватационными*.

Количественно эти равновесия характеризуются ступенчатыми или последовательными константами нестойкости.

$$\begin{aligned}k_4 &= \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-}}{c_{\text{PdCl}_4^{2-}}}; & k_3 = k_1 &= \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}}}{c_{\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+}}; \\ k_2 &= \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+}}{c_{\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2}}; & k_1 &= \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}}}{c_{\text{PdCl}_4^{2-}}}.\end{aligned}$$

Цифра в индексе указывает количество лигандов, которые содержатся во внутренней сфере в начале данной стадии акватации.

Произведение последовательных констант нестойкости называется *общей константой нестойкости*:

$$K = k_4 \cdot k_3 \cdot k_2 \cdot k_1.$$

Чем больше величина константы нестойкости (ступенчатой или общей), тем в большей степени комплекс подвергается акватации.

Так же, как для последовательных констант диссоциации многоосновных кислот:

$$k_4 > k_3 > k_2 > k_1.$$

Часто для характеристики комплексов используют константы устойчивости — величины, обратные константам нестойкости.

Последовательные константы устойчивости:

$$k_{\text{н}}^{\text{уст}} = \frac{1}{k_{\text{н}}}.$$

Общие константы устойчивости:

$$\beta_n = k_4^{\text{уст}} \cdot k_3^{\text{уст}} \cdot k_2^{\text{уст}} \cdot k_1^{\text{уст}}; \quad \beta_n = \frac{1}{K}.$$

Константы нестойкости (и константы устойчивости) являются количественными характеристиками склонности к комплексообразованию данного металла с данным лигандом.

Значения общих и последовательных констант нестойкости для многих комплексов приведены в таблицах (см. справочник физико-химических единиц).

Приведенные выше выражения для констант нестойкости включают *концентрации* составных частей раствора. Они называются *концентрационными константами*. Для экспериментального определения концентрационных констант измерения проводят в растворах, содержащих большой избыток фонового электролита, обеспечивающего сохранение постоянной ионной силы раствора. В качестве такого электролита обычно используют перхлорат щелочного металла, так как ион ClO_4^- обладает минимальной склонностью к комплексообразованию с разными металлами. Если в результате измерений рассчитывают концентрационные константы нестойкости, должно быть указано, при какой ионной силе они получены.

При бесконечном разбавлении раствора коэффициенты активности стремятся к единице, а концентрации всех веществ к их активностям. Константы нестойкости, включающие *активности* веществ, называются *термодинамическими*.

Чтобы получить термодинамические константы нестойкости, находят концентрационные константы при разной ионной силе и экстраполируют на ионную силу, равную нулю.

Термодинамические константы нестойкости (или устойчивости), как любые константы равновесия, связаны с изменением свободной энергии Гиббса *уравнением изотермы*:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K.$$

Определив значения констант нестойкости при различных температурах, можно, воспользовавшись уравнением изобары

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

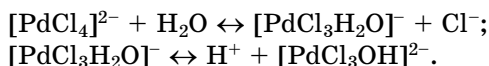
найти тепловой эффект, а затем изменение энтропии по уравнению

$$\Delta G_0 = \Delta H^0 - T\Delta S.$$

Таким образом, будут известны энтальпийная и энтропийная составляющие изменения свободной энергии Гиббса в процессе диссоциации (или образования) комплекса.

В результате вторичной диссоциации комплексов образуются аквасоединения, которые обладают кислотными свойствами. Таким образом, аквационные равновесия неразрывно связаны с кислотно-основными.

Так, для первой ступени вторичной диссоциации комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$:



Аналогичные равновесия имеют место и на других стадиях вторичной диссоциации. Поэтому многие комплексы, не содержащие во внутренней сфере молекул RH , при растворении в воде становятся слабыми кислотами.

ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ИХ СПОСОБНОСТЬ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ

Практически все химические элементы, даже благородные газы, в той или иной степени способны к комплексообразованию. Эта способность существенно зависит от природы лигандов.

Предсказать, с какими лигандами данный металл предпочтительно образует координационные соединения, можно, используя *концепцию мягких и жестких кислот и оснований*, предложенную Р. Пирсоном.

С точки зрения электронной теории кислот и оснований Льюиса, *кислотами* являются вещества, принимающие электроны, т. е. *акцепторы электронов*, а *основаниями* — частицы, являющиеся *донорами электронных пар*. В результате взаимодействия кислоты с основанием возникает донорно-акцепторная связь.

Таким образом, при образовании координационных соединений ионы металлов являются кислотами, а лиганды — основаниями.

Ионы металлов, которые характеризуются малыми размерами, высоким положительным зарядом, низкой способностью внешних электронных оболочек к деформации, Пирсон назвал *жесткими кислотами*. К ним относятся Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} .

Мягкими кислотами, по классификации Пирсона, являются ионы с низким положительным зарядом, сравнительно большими размерами, высокой деформируемостью внешних электронных оболочек. Мягкими кислотами являются ионы Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{4+} , TI^{3+} .

Промежуточное положение между мягкими и жесткими кислотами занимают ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} .

Жесткими основаниями Пирсон назвал лиганды, донорный атом которых обладает высокой электроотрицательностью и содержит устойчивые электронные оболочки. Такими атомами являются атомы элементов, расположенных во втором периоде периодической системы Менделеева: F, O, N.

Мягкими основаниями, согласно Пирсону, являются лиганды, содержащие донорные атомы, внешние электронные оболочки которых легко деформируются, т. е. атомы элементов, находящихся в третьем и четвертом периодах таблицы Менделеева, а именно S, P, Se, I и др.

К мягким основаниям относятся SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_2S , R_3P , R_3As , CN^- , C_2H_4 , I^- и др.

Промежуточное положение между жесткими и мягкими основаниями занимают Cl^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и др.

Пирсон сформулировал правило, согласно которому *жесткие кислоты предпочитают образуют комплексы с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями*.

В комплексах, образуемых жесткими кислотами с жесткими основаниями, преобладающим является электростатическое взаимодействие. Напротив, в комплексах, образуемых мягкими кислотами с мягкими основаниями, преобладают ковалентные связи.

Исходя из концепции Пирсона, понятно, почему для алюминия более характерными являются аквакомплексы, гидроксо- и фторидные комплексы, а такие металлы, как платина, палладий и другие, образуют наиболее прочные иодидные, цианидные, фосфиновые, сульфидные координационные соединения.

В разделе, посвященном связевой изомерии, мы говорили о том, что способ координации амбидентатного лиганда — иона SCN^- — зависит от природы центрального атома. Действительно,

в соответствии с концепцией Пирсона жесткие кислоты координируют ион SCN^- через атом азота, а с мягкими кислотами он образует связь через атом серы.

Если учесть, что в комплексах, образуемых жесткими и мягкими кислотами, характер связи металл–лиганд различен, легко объяснить, почему прочность галогенидных комплексов жестких металлов увеличивается в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ (с уменьшением размеров аниона усиливается электростатическое притяжение к центральному иону), а для комплексов мягких металлов этот ряд обращается: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (с увеличением размеров аниона увеличивается их поляризуемость и, следовательно, ковалентность связи с центральным ионом).

Для ионов металлов, занимающих промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами, устойчивость комплексов с различными лигандами, содержащими донорные атомы N и O, изменяется в следующем порядке:



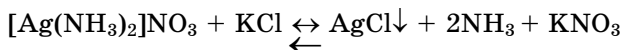
Эта последовательность центральных ионов называется *рядом Ирвинга–Вильямса*. Такой порядок изменения устойчивости комплексов можно объяснить с позиций теории кристаллического поля. Указанные ионы образуют, как правило, высокоспиновые комплексы октаэдрической конфигурации. Как следует из таблицы 13, энергия стабилизации кристаллическим полем для этих ионов равна $\text{Mn}^{2+}(d^5) - 0$; $\text{Fe}^{2+}(d^6) - 0,4\Delta$; $\text{Co}^{2+}(d^7) - 0,8\Delta$; $\text{Ni}^{2+}(d^8) - 1,2\Delta$; $\text{Cu}^{2+}(d^9) - 0,6\Delta$; $\text{Zn}^{2+}(d^{10}) - 0$.

Таким образом, ряд Ирвинга–Вильямса практически совпадает с последовательностью изменения энергии стабилизации кристаллическим полем. Из этого ряда выпадают только комплексы Cu^{2+} . Как отмечалось выше, для комплексов Cu^{2+} характерен эффект Яна–Теллера, вследствие чего они имеют структуру вытянутого вдоль одной из осей октаэдра. Этим обусловлена дополнительная стабилизация и комплексы Cu^{2+} оказываются более устойчивыми, чем аналогичные комплексы Ni^{2+} .

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции в растворах, содержащих координационные соединения, подчиняются тем же закономерностям, что и любые реакции в растворах электролитов. Основной принцип состоит в следующем: *ионное равновесие всегда смещено в ту сторону, где ионы связаны полнее.*

1 моль AgNO_3 , т. е. $c = 1$ моль/дм³. В этот раствор был добавлен хлорид калия, концентрация которого составила 10^{-5} моль/дм³. Выпадет ли осадок хлорида серебра?



Зная произведение растворимости $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, найдем минимальную концентрацию ионов Ag^+ , при которой начнется образование осадка:

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Теперь вычислим концентрацию ионов Ag^+ в рассматриваемом растворе аммиачного комплекса, общая константа нестойкости которого

$$K = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = 4 \cdot 10^{-8}.$$

Учитывая, что комплекс является прочным, можно считать, что его концентрация $c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ равна концентрации исходного раствора AgNO_3 , т. е. 0,1 моль/дм³, а концентрация свободного аммиака c_{NH_3} равна концентрации аммиака в исходном растворе, т. е. 1 моль/дм³. Тогда

$$\frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot 1}{0,1} = 4 \cdot 10^{-8},$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, концентрация ионов Ag^+ в растворе комплекса недостаточна для образования осадка.

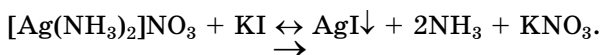
Это означает, что если в рассматриваемый раствор аммиачного комплекса вносить твердый хлорид серебра, он будет растворяться.

Теперь предположим, что в тот же раствор введен иодид калия в той же концентрации, т. е. 10^{-5} моль/дм³.

Произведение растворимости AgI равно $8,1 \cdot 10^{-17}$. Тогда минимальная концентрация ионов Ag^+ достаточная для образования осадка, равна

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}}{c_{\text{I}^-}} = \frac{8,1 \cdot 10^{-17}}{1 \cdot 10^{-5}} = 8,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, при добавлении иодида калия будет выпадать осадок AgI , т. е. комплекс будет разрушаться.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство ионов металлов, особенно *d*-элементов, образуют многочисленные координационные соединения. Для описания химических связей в координационных соединениях в настоящее время используют несколько методов. Согласно методу валентных связей, частицы, находящиеся во внутренней сфере комплекса, связаны между собой ковалентными связями, которые образуются, как правило, по донорно-акцепторному механизму: центральный атом, имеющий вакантные электронные орбитали, является акцептором, а лиганды — донорами электронных пар. Применение метода валентных связей позволяет предсказать пространственную конфигурацию комплекса и его магнитные свойства.

В теории кристаллического поля рассматривается чисто электростатическое воздействие лигандов на *d*-орбитали центрального атома. Несмотря на то, что эта теория не учитывает строения и свойств лигандов, она позволяет объяснить закономерности в изменении ионных радиусов переходных металлов, теплот гидратации, искажения геометрии координационных соединений, оптические и окислительно-восстановительные свойства.

Основные положения метода валентных связей и теории кристаллического поля объединены в теорию поля лигандов, которая позволяет более полно представить образование координационных соединений. Количественной характеристикой склонности данного металла к комплексообразованию с данными лигандами являются величины констант нестойкости, непосредственно связанные с изменением свободной энергии Гиббса в процессе образования соответствующего комплекса.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие химические соединения называются координационными?
2. Перечислите основные положения координационной теории.
3. Чему равна степень окисления и координационное число центрального атома, координационная емкость лигандов и заряд внутренней сферы в соединениях:
а) $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$; б) $[Co en_3]Cl_3$; в) $[Cr en_2(NCS)_2]NO_3$; г) $K_4[Fe(CN)_6]$; д) $[Cd(NH_3)_4]SO_4$; е) $H[AuCl_4]$; ж) $[Pt enCl_2(OH)_2]$; з) $Na_3[Fe(C_2O_4)_2SO_4]$?
4. Напишите координационные формулы соединений, состав которых определяется следующими эмпирическими формулами:
а) $CrCl_3 \cdot 3NH_3$; б) $PtCl_2 \cdot 3NH_3$; в) $Cr(NO_3)_3 \cdot 6NH_3$; г) $AuCl \cdot KCl$; д) $PtCl_2 \cdot KCl \cdot C_2H_4$; е) $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$.

5. Назовите следующие координационные соединения:
а) $K_2[Hg(SCN)_4]$; б) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]NO_3$; в) $Na_2[PtCl_3NO_2]$;
г) $[Pt en_2ClBr](NO_3)_2$; д) $[Pd(NH_3)_2Br_2]$.
6. Напишите координационные формулы соединений: а) нитрат дихлоротетраамминплатины (IV); б) дибромодиаамминпалладий; в) тетраакис (тиоцианато) кобальтат (II) натрия; г) дихлоробис (диметилсульфоксид) палладий; д) сульфат хлоропентамминаквехрома (III); е) тетрахлоораурат (III) натрия.
7. Имеется ряд комплексных соединений: $K_2[PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Расположите эти соединения в порядке возрастания предельной молярной проводимости их растворов.
8. К водному раствору, содержащему 0,03 моля комплекса $IrCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$, добавили избыток $AgNO_3$. При этом образовался осадок, содержащий 0,09 моля $AgCl$. Напишите координационную формулу и назовите этот комплекс.
9. Какие соединения называются изомерами? В чем состоит сущность геометрической изомерии?
10. Сколько геометрических изомеров должно существовать для следующих соединений:
а) $[Cr(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$; б) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$; в) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$; г) $[Pd en Br_2]$; д) $K[Co(NH_3)_2Cl_2Br_2]$? Изобразите геометрические конфигурации всех возможных изомеров.
11. Какая изомерия называется координационной? Приведите примеры.
12. Напишите формулы возможных координационных полимеров соединения $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.
13. Рассмотрите с позиции метода ВС образование следующих комплексных соединений: $[CuCl_2]^-$, $[RhCl_6]^{3-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$. Какова геометрическая конфигурация каждого из этих соединений? Какими магнитными свойствами оно обладает?
14. В чем состоит сущность π -дативной связи?
15. Перечислите основные положения теории кристаллического поля.
16. Изобразите схематически расщепление d -орбиталей металла в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном поле лигандов.
17. Что называется параметром расщепления Δ ?
18. Какой комплекс имеет более высокое значение Δ : $[Co(CN)_6]^{3-}$ или $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$; $[NiCl_4]^{2-}$ или $[PdCl_4]^{2-}$?
19. Почему $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ диамагнитен, а $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ — парамагнитен? Объясните это с позиции метода ВС и теории кристаллического поля.
20. Какие комплексы называются высокоспиновыми и какие — низкоспиновыми? При каких условиях те и другие образуются?
21. Какие из тетраэдрических комплексов могут быть как высокоспиновыми, так и низкоспиновыми?
22. Рассмотрите закономерности изменения ионных радиусов и энергии гидратации в ряду двухвалентных ионов переходных металлов, образующих октаэдрические комплексы.
23. В чем заключается эффект Яна–Теллера? Для каких комплексов он характерен?

24. Как с позиций теории кристаллического поля объясняется цветность соединения?
25. Изобразите схематически образование молекулярных орбиталей ионов: $[\text{VCl}_6]^{4-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.
26. Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексов: а) нитрата тетраамминцинка (II); б) тетрабромоплатината (II) натрия. Напишите выражения ступенчатых и общей константы нестойкости.
27. С изменением какой термодинамической функции связаны величины констант нестойкости?
28. Какие кислоты и основания относятся к жестким, а какие — к мягким? В чем заключается концепция жестких и мягких кислот и оснований?
29. Почему прочность галогенидных комплексов жестких металлов увеличивается в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$, а для мягких металлов этот ряд обращается?

Заканчивая изучение главы 14, вы должны

а) *знать*:

- основные положения координационной теории;
- номенклатуру координационных соединений;
- виды изомерии комплексных соединений;
- применение метода валентных связей к комплексным соединениям;
- основные положения теории кристаллического поля;
- объяснения закономерностей изменения свойств d -элементов с позиций теории кристаллического поля;
- сущность теории поля лигандов;
- поведение комплексных соединений в растворах,

б) *уметь*:

- составлять координационные формулы комплексных соединений и их названия;
- предсказывать количество возможных геометрических изомеров;
- рассматривать образование координационных соединений с позиций метода валентных связей;
- представлять схематически расщепление d -орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях лигандов;
- строить энергетические диаграммы комплексов в соответствии с теорией поля лигандов;
- писать уравнения первичной и вторичной диссоциаций и математические выражения констант нестойкости.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ХИМИЧЕСКИЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

***S*-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ**

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *S*-ЭЛЕМЕНТОВ

Общим для *s*-элементов является то, что в их атомах происходит заполнение электронами *s*-подуровней внешнего энергетического уровня. *Сходство электронного строения атомов определяет общие закономерности в их химических свойствах.*

S-элементы (за исключением Н и He) — типичные металлы, обладающие блеском, высокой электропроводностью и теплопроводностью. *Они химически активны, легко отдают валентные электроны и, следовательно, являются сильными восстановителями.* Поэтому они встречаются в природе только в виде соединений.

Атомы этих элементов имеют небольшие значения энергии ионизации при относительно больших радиусах. *Как правило, они образуют соединения с ионным характером связи* (точнее, с полярной ковалентной связью).

Большинство соединений *s*-элементов (в отличие от *d*-элементов) бесцветно. Это связано с тем, что невозможен обуславливающий окраску переход *d*-электронов с низких энергетических уровней на более высокие по энергии.

Для *s*-элементов мало характерно комплексообразование. Наименее склонны к образованию комплексов щелочные металлы. Это является следствием малого заряда и большого радиуса их ионов. Лигандами, которые более или менее прочно удерживаются в комплексах *s*-элементов, могут быть сравнительно небольшие полярные молекулы H_2O , NH_3 или ионы.

Большинство соединений *s*-элементов хорошо растворимы в воде. Типичные соли в водном растворе являются сильными электролитами, не подвержены гидролизу по катиону (кроме солей Be^{2+} и Mg^{2+}). Также многие природные соединения натрия, калия, кальция, стронция растворимы в воде и слабых кислотах,

ионы этих металлов могут мигрировать из водных растворов в организм человека, животных и растений.

Водород, натрий, калий, магний и кальций жизненно необходимы для животных и растительных организмов.

В заключение отметим, что водород и гелий, относящиеся к s-элементам, существенно отличаются по своим физическим и химическим свойствам друг от друга и от остальных s-элементов. Поэтому их целесообразно рассматривать отдельно. Свойства гелия удобнее обсуждать при изучении химии p-элементов VIII A подгруппы периодической системы, а свойства водорода рассмотрим в этой главе.

15.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Водород в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева занимает особое место — это элемент с порядковым номером 1. Атом водорода имеет самое простое строение, он состоит из ядра — протона и единственного электрона, электронная формула атома $1s^1$. Особенность в том, что, *в отличие от всех других элементов (кроме гелия), в его атоме валентный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра, то есть у него нет промежуточного электронного слоя.* Особенность строения электронной оболочки не позволяет однозначно решить, в какой группе периодической системы он должен находиться. Действительно, если исходить из электронного строения, то водород должен находиться в I группе (у его атома на внешнем слое один электрон, как и у элементов I группы), но до полного заполнения валентного слоя не хватает также одного электрона, как и у элементов VII A подгруппы. Кроме того, внешняя электронная оболочка атома заполнена наполовину, что позволяет говорить о его месте в IV A подгруппе. Все эти аналогии можно подтвердить и химическими свойствами. Поэтому следует признать, что у водорода, в отличие от других элементов, нет истинных элементов-аналогов, и его размещение в периодической системе в I A, VII A или иной подгруппе таблицы в значительной мере условно.

Электрон в атоме водорода связан намного прочнее, чем в атоме любого металла и большей части неметаллов. Энергия ионизации атома водорода 1312 кДж/моль. Поэтому образование иона H^+ в реальных химических процессах практически невозможно.

Атом водорода может присоединять электрон, превращаясь в гидрид-ион H^- . При этом выделяется 71 кДж/моль. Сродство к электрону у водорода меньше, чем у типичных неметаллов (галогенов, кислорода, азота, серы).

Электроотрицательность водорода выше, чем у большинства металлов, и ниже, чем у типичных неметаллов.

Так как размеры $1s$ -орбитали атома водорода невелики, при перекрывании ее с орбиталями других атомов образуются прочные ковалентные связи с большинством химических элементов.

Таким образом, очевидно, что водород — неметаллический элемент, валентность его может быть только 1. В соединениях он может иметь степени окисления +1 и -1. Принято считать, что в соединениях с металлами и некоторыми неметаллами (например, бор), он находится в степени окисления -1, а в соединениях с большинством неметаллов — в степени окисления +1.

Известны шесть изотопов водорода. Устойчивы ${}^1_1H$ (протий) и ${}^2_1H$ (дейтерий).

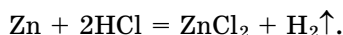
Нахождение в природе. Водород является одним из самых распространенных элементов Вселенной. По современным данным, атомы водорода составляют более 90% всех ее атомов. Огромные планеты солнечной системы Юпитер и Сатурн состоят в основном из водорода, наполовину или более из водорода состоит Солнце и большинство звезд.

Содержание водорода в земной коре — 0,88% и по распространенности среди всех элементов он занимает девятое место. Если же оценивать распространенность водорода по числу атомов, то он стоит на втором месте (17,2%) и принадлежит к числу наиболее распространенных элементов. Водород образует соединения со многими элементами и обуславливает их перемещение (миграцию) в земной коре.

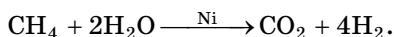
Водород относится к макроэлементам и играет важную роль в живых организмах. В организме человека около 10% (≈ 7 кг) водорода.

В свободном состоянии на Земле он встречается сравнительно редко. Содержится в нефтяных и горючих газах, присутствует в виде включений в некоторых минералах. Некоторое количество водорода постоянно появляется в результате разложения органических веществ микроорганизмами. Большая часть водорода в земной коре находится в виде химических соединений с другими элементами. Основной природный минерал водорода — вода (9% от массы земной коры). Много водорода связано в форме различных глин и углеводов (нефть, метан и т. д.).

Получение. В лаборатории водород получают при взаимодействии умеренно активных металлов (цинк, железо) с соляной или разбавленной серной кислотой:



Основным источником водорода в промышленности является *конверсия* (превращение, лат.) метана (природного газа) парами воды при температуре 700–800°C на никелевом катализаторе:

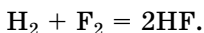


Более чистый водород получают электролизом воды (точнее, водных растворов H_2SO_4 или NaOH).

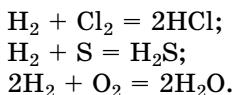
Простые вещества. В обычных условиях водород образует одно простое вещество, существующее в виде двухатомных молекул H_2 . Это газообразное вещество, не имеющее ни цвета, ни запаха. Водород — самый легкий из всех газов. Как и большинство веществ, состоящих из неполярных молекул, водород мало-растворим в воде и других полярных жидкостях. Хорошо растворим в некоторых металлах: Pt, Pd и др.

Поскольку в молекуле водорода всего два электрона, силы межмолекулярного взаимодействия между его молекулами очень слабы. Поэтому он сжижается при очень низкой температуре (–252,6°C), а отвердевает при –259,2°C. Так как для водорода возможны положительная (+1) и отрицательная (–1) степени окисления, водород может проявлять и восстановительные, и, реже, окислительные свойства.

Вследствие неполярности и большой прочности молекулы H_2 ($H_{\text{дис}}^0 = 436$ кДж/моль) при комнатной температуре водород малоактивен и взаимодействует только со фтором:



При нагревании водород реагирует в качестве восстановителя с серой, кислородом и др.:

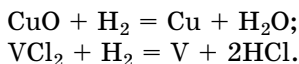


С азотом, углеродом и кремнием водород непосредственно не реагирует.

На скорость реакций с участием молекулярного водорода сильно влияет присутствие катализатора. Чаще всего, это — металлы,

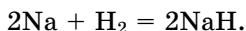
хорошо растворяющие водород (Pt, Pd, Ni). Например, струя водорода, направленная на воздухе на порошок платины, загорается без поджигания.

Водород проявляет восстановительные свойства и по отношению ко многим оксидам и галогенидам, например:



На этом основано применение водорода для получения простых веществ.

В качестве окислителя водород взаимодействует лишь с очень небольшим числом самых сильных восстановителей (щелочные металлы, Cu, Sr, Ba и др.), например:



Таким образом, молекулярный водород при обычных условиях практически является восстановителем.

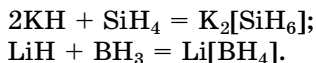
Действие электрического разряда на H_2 , находящийся при низком давлении, приводит к образованию атомарного водорода, который проявляет большую химическую активность. При обычных условиях он соединяется с N_2 , S, P, As.

Строение и свойства соединений с водородом рассматривают обычно как одну из важных характеристик элементов. Поэтому водородные соединения большинства элементов мы будем описывать при изложении свойств этих элементов. Здесь мы рассмотрим лишь некоторые общие закономерности.

Соединения водорода (–I). Такие соединения образуются, когда водород выступает в качестве окислителя. В этом случае он ведет себя как галоген и образует аналогичные галогенидам гидриды. В зависимости от природы химической связи они подразделяются на три группы: солеподобные гидриды активных металлов (LiH , CaH_2 и др.), ковалентные водородные соединения *p*-элементов (B_2H_6 , CH_4 и др.) и металлоподобные фазы (MeH_x), образуемые *d*- и *f*-элементами. Последние обычно представляют собой нестехиометрические соединения.

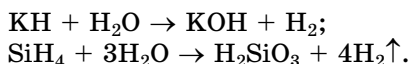
В солеподобных гидридах химическая связь близка к ионной (сильно полярная ковалентная связь).

Известны также комплексные гидриды. Они могут быть получены при взаимодействии простых гидридов, например:



В пределах каждой подгруппы элементов прочность водородных соединений обычно уменьшается, химическая активность — растет, а в пределах каждого периода их прочность и кислотность возрастают. Эти выводы соответствуют закономерностям изменения электроотрицательности соответствующих элементов и радиусов их атомов в пределах групп и периодов.

Солеподобные гидриды в химическом отношении ведут себя как основные соединения, а ковалентные гидриды являются кислотными соединениями. Они по-разному гидролизуются, например:

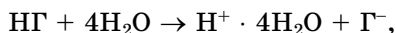


Характерной особенностью гидролиза гидридов является выделение водорода, реакция протекает необратимо по окислительно-восстановительному механизму.

Соединения водорода (I). Такая степень окисления атома водорода имеет место в его многочисленных соединениях. Это газы (HCl , H_2S , H_3N), жидкости (H_2O , HF , HNO_3), твердые вещества (H_3PO_4 , H_2SiO_3). Атомы водорода (I) входят также в состав гидросолей (NaHS , NaHCO_3 , NaHSO_4 и др.). Многие из этих соединений будут рассмотрены в следующих главах. Их свойства в значительной мере зависят от природы электроотрицательного элемента.

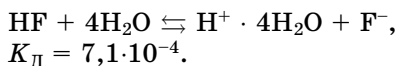
Для соединений, содержащих связи F-H , O-H , N-H , характерна водородная связь. Поэтому HF и H_2O в обычных условиях — жидкости.

Рассмотрим кислотно-основные свойства соединений водорода (I). Водородные соединения элементов VII A подгруппы (HCl , HBr , HF) являются сильными кислотами. При растворении в воде они необратимо передают свои протоны молекулам H_2O :



где Γ — Cl , Br , I .

В молекуле HF связь между атомами особенно прочная из-за повышенной плотности перекрывания электронных орбиталей, и поэтому устанавливается равновесие:



Прочность связи H-X при движении вниз по группе падает, а склонность к отдаче протона в ряду HCl-HBr-HI растет.

Аналогичная закономерность наблюдается и у водородных соединений элементов VI А подгруппы. Однако в данном случае протоны в молекулах H_2E ($E = S, Se, Te$) связаны сильнее, чем в НГ, и поэтому они — более слабые кислоты.

В водородных соединениях V А подгруппы прочность связи протона еще больше, и при растворении в воде аммиака перенос протонов происходит уже не к молекулам воды, а от них:



В данном случае аммиак представляет собой не кислоту, а основание. При этом общая закономерность сохраняется, только вместо усиления склонности к отдаче протона наблюдается резкое ослабление стремления к его присоединению. Поэтому H_3P еще сохраняет очень слабые основные свойства, а соединения остальных элементов V А подгруппы в этом отношении практически инертны.

Водородные соединения элементов IV А подгруппы не могут ни отдавать протоны (из-за прочной связи $E-H$ и слабой ее полярности), ни принимать (из-за координационной насыщенности).

Применение. Главное применение водород находит в химической промышленности для синтеза хлороводорода и аммиака, идущего в свою очередь на производство азотной кислоты и азотных удобрений. Значительная часть водорода идет на получение метилового спирта и других органических соединений. Он используется для гидрогенизации угля и нефти. При этом бедные водородом низкосортные виды топлива превращаются в высококачественные. Гидрогенизацией жидких растительных жиров (хлопкового, подсолнечного) получают заменители животного масла — твердые жиры, используемые в производстве маргарина, в мыловарении.

В металлургии водород используют для получения металлов, например, железо получают прямым восстановлением железной руды.

Жидкий водород используют как эффективное ракетное топливо. Он обладает наибольшей теплотворной способностью из всех известных топлив. В последнее время возрос интерес к водороду как «экологически чистому топливу», поскольку единственным продуктом его сгорания является вода.

В заключение отметим, что газообразные гидриды металлов являются токсичными веществами и опасны для жизни. Особенно это относится к гидридам бора.

15.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ I A ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, входящие в I A подгруппу, называются *щелочными*. Это название связано с тем, что гидроксиды двух представителей этой подгруппы (натрия и калия) издавна были известны под названием «щелочи».

Строение внешнего электронного слоя атомов элементов I A подгруппы: ns^1 .

Атомы элементов подгруппы I A имеют, по сравнению с атомами элементов других подгрупп, наибольшие размеры и самые низкие энергии ионизации, уменьшающиеся при переходе по подгруппе сверху вниз (см. табл. 14). Ослабление связи электрона с ядром вызывается ростом радиуса атома и экранированием заряда ядра предшествующими внешнему электрону оболочками. Поэтому данные элементы легко образуют катионы Э^+ . Эти ионы имеют устойчивую структуру соответствующего благородного газа. Легкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов.

Атомы рассматриваемых элементов практически всегда проявляют степень окисления +1. Только для некоторых из них (Li, Na, K) получены соединения, в которых они проявляют степень окисления -1.

Нахождение в природе. Содержание лития в земной коре — $6,5 \cdot 10^{-3}\%$, натрия — 2,6%, калия — 2,5%, рубидия — $1,5 \cdot 10^{-2}\%$, цезия — $6,5 \cdot 10^{-4}\%$. Таким образом, соединения натрия и калия очень распространены, а литий, рубидий и цезий относятся к редким элементам. Более того, рубидий и цезий являются рассеянными элементами.

Франций — радиоактивен. Все известные изотопы франция быстро распадаются и поэтому его в природе ничтожно мало.

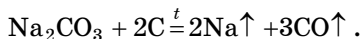
В свободном состоянии щелочные металлы, естественно, в природе не встречаются (чрезвычайно химически активны). Натрий и калий содержатся во многих минералах (галит, мирабилит, криолит и др.). Большое количество натрия содержится в воде океанов и морей. Литий образует самостоятельные минералы, но они редкие, а рубидий и цезий обычно встречаются как примеси к солям калия.

Для живых организмов наибольшее значение имеют макроэлементы натрий и калий. Они относятся к жизненно необходимым

элементам, постоянно содержатся в организме, участвуют в обмене веществ. В организме человека щелочные металлы находятся в виде катиона Э^+ .

Получение. Для выделения щелочных металлов требуется применение сильных восстановителей в безводной среде.

В качестве универсального метода в промышленности используют электролиз расплавленных солей или гидроксидов. Можно также использовать другие восстановители — химические. Например, натрий ранее получали накаливанием соды с углем:



Это взаимодействие возможно благодаря летучести натрия ($t_{\text{кип}} = 886^\circ\text{C}$), а также образованию большого количества газообразного CO , что вызывает рост энтропии.

Для лабораторного получения малых количеств щелочных металлов удобно использовать взаимодействие их гидроксидов с алюминием. Например:



Эта реакция возможна вследствие очень высокой термодинамической устойчивости оксида алюминия и летучести щелочных металлов.

Простые вещества. Все щелочные элементы, кристаллизуясь, образуют простые вещества — металлы. Они обладают металлическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. Щелочные металлы не имеют запрещенной зоны в электронной структуре, обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Они характеризуются незначительной твер-

Таблица 14

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов I A подгруппы

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Радиус атома, пм*	155	189	236	248	267	280
Энергия ионизации, $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{\text{e}}, \text{эВ}$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,99
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	2,2
Температура плавления, °C	180,5	97,9	63,5	39,3	28,5	≈20
Температура кипения, °C	1340	886	771	690	672	650
Стандартный электродный потенциал процесса, $\text{Э}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Э}^0, \text{В}$	-3,05	-2,71	-2,93	-2,93	-2,92	

* Пм — пикометр, единица длины. 1 пм = $1 \cdot 10^{-12}$ м.

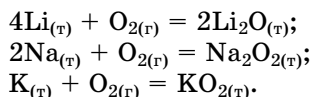
достью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий, самую низкую температуру плавления — франций (табл. 14).

В парах металлов I A подгруппы образуется небольшое количество двухатомных молекул Э_2 , возникающих за счет перекрытия s-орбиталей атомов. Они подобны молекулам H_2 , но значительно менее прочны из-за большого размера атомов. Пары щелочных металлов интенсивно окрашивают пламя газовой горелки в характерные цвета. Это используется для их идентификации с помощью пламенной фотометрии.

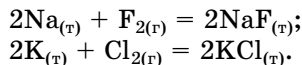
Химические свойства. *Щелочные металлы относятся к числу наиболее активных в химическом отношении элементов.* Их высокая химическая активность обусловлена, в первую очередь, низкими значениями энергии ионизации, которая уменьшается при переходе от лития к францию. Восстановительная способность при этом возрастает.

Все щелочные элементы имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы, большие по абсолютной величине. Иначе говоря, они очень сильные восстановители. Однако по химической активности литий уступает остальным элементам, несмотря на то, что его стандартный электродный потенциал наиболее отрицателен (табл. 14). Такое значение $\varphi^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}^0}$ обусловлено значительной энергией гидратации маленьких ионов Li^+ по сравнению с ионами других щелочных металлов.

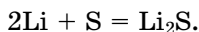
Все щелочные металлы энергично взаимодействуют с кислородом. При этом на воздухе литий образует оксид, натрий — пероксид, остальные — надпероксиды, например:



Не менее энергично они взаимодействуют с галогенами, особенно с хлором и фтором, образуя галогениды ЭГ, например:

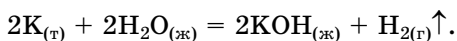


С серой щелочные металлы образуют сульфиды $\text{Э}_2\text{S}$, например:



Непосредственно с азотом щелочные металлы, за исключением лития, не реагируют. С водородом эти металлы образуют при нагревании гидриды ЭН.

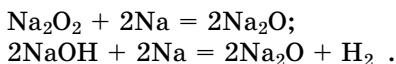
Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды ЭОН, например:



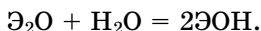
Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в подгруппе при переходе от Li к Cs. Причиной этого является снижение температуры плавления (см. табл. 14). Количество выделяющейся теплоты хватает для плавления металла, которое приводит к его разбрызгиванию и дальнейшему ускорению реакции из-за роста поверхности взаимодействия.

Соединения лития (I), натрия (I), калия (I), рубидия (I) и цезия (I).

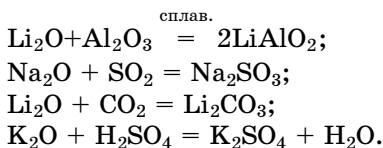
Оксиды. Все оксиды, кроме Li_2O , получают косвенным путем, например:



Оксиды щелочных металлов — кристаллические вещества, очень реакционноспособные, с ярко выраженными основными свойствами, усиливающимися от Li к Cs. Энергично взаимодействуют с водой:



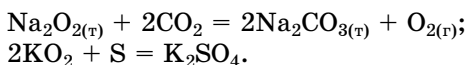
Оксиды этих металлов взаимодействуют с амфотерными и кислотными оксидами, растворами кислот. При этом образуются соли, например:



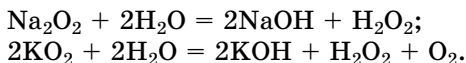
Пероксиды и надпероксиды. Пероксид натрия образуется при сгорании натрия на воздухе. Пероксиды калия, рубидия и цезия $Э_2O_2$ получают косвенным путем, они менее устойчивы, чем Na_2O_2 .

K, Rb, Cs при сгорании образуют надпероксиды $ЭO_2$.

Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов — сильные окислители, например:



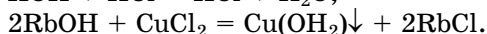
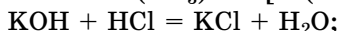
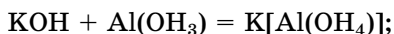
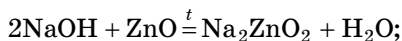
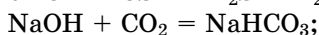
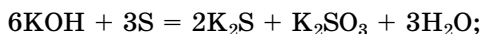
Водой они легко разлагаются, например:



Гидроксиды. Гидроксиды щелочных металлов Э(ОН) — бесцветные кристаллические вещества. Они сравнительно легкоплавкие. Хорошо растворимы в воде (за исключением LiOH) и являются сильными электролитами, т. е. существуют в растворах только в виде ионов. В ряду Li—Cs растворимость гидроксидов и их основные свойства усиливаются.

Гидроксиды активно поглощают из воздуха H_2O и CO_2 (гигроскопичны).

Гидроксиды элементов I A подгруппы проявляют все характерные свойства оснований, взаимодействуя со многими неметаллами, кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами, кислотами и солями, например:



В промышленности гидроксиды Э(ОН) обычно получают электролизом водных растворов их солей.

Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани вследствие обезвоживания и щелочного гидролиза белков. Поэтому работа с ними требует мер предосторожности (резиновые перчатки, защитные очки.)

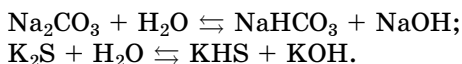
Соли. Металлы подгруппы I A образуют соли с большинством известных кислот. С многоосновными кислотами образуются средние соли ($\text{Э}_2\text{CO}_3$, $\text{Э}_2\text{SO}_3$, $\text{Э}_2\text{SO}_4$, $\text{Э}_3\text{PO}_4$ и др.) и кислые (ЭHSO_4 , $\text{ЭH}_2\text{PO}_4$, ЭHPO_4 , ЭHCO_3 , ЭHS и др.).

Кислых солей щелочных металлов известно очень много, а у других элементов они встречаются довольно редко. Склонность к образованию этих солей и их термическая устойчивость увеличиваются в ряду Li—Cs.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют некоторые соли лития (Li_2CO_3 , LiF , Li_3PO_4 и др.).

Ве соли щелочных металлов характеризуются высокими температурами плавления, электрической проводимостью растворов и расплавов.

В водных растворах соли слабых кислот подвергаются гидролизу. Например:



Летучие соединения щелочных металлов, так же как и пары самих металлов, окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета (натрий — желтый, калий — фиолетовый и т. д.). Это широко используется в аналитической химии для идентификации таких соединений.

Применение. Щелочные металлы находят широкое применение. Чаще всего применяется натрий. Его используют в органических синтезах, при получении пероксида натрия, а также ряда технически важных металлов (Ti, Zr, Ta, Nb) металлотермическим способом, как теплоноситель в ядерных реакторах и т. д.

Калий также используют в металлотермии и органических синтезах.

Литий служит добавкой к некоторым сплавам. В настоящее время в авиастроении используют как конструкционный материал сплав Al—Li. Литий применяют в химических источниках тока и во многих органических синтезах.

Цезий применяется в фотоэлементах (у него мала работа выхода электрона).

Еще более широко, чем свободные щелочные металлы, используются их соединения, особенно соли. Хлорид натрия служит для получения Na_2CO_3 , NaOH, Cl_2 . Его используют в производстве мыла, органических красителей, синтетических моющих средств, бумаги.

Широко применяются кальцинированная сода Na_2CO_3 (получение стекла, мыловарение и др.), NaOH — каустическая сода (текстильная промышленность, производство красителей и др.), Na_2O_2 (отбеливание, дезинфекция и др.)

Около 90% солей калия употребляется в качестве удобрений.

В пищевой промышленности используют NaCl (приправа, консервант), Na_2CO_3 , NaHCO_3 (питьевая сода) и др.

15.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ II А ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. В II А подгруппу периодической системы входят бериллий Be, магний Mg и *щелочноземельные металлы* — кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радиоактивный радий Ra. Последние так называются потому, что их оксиды тугоплавки и малорастворимы в воде (такие вещества раньше

назывались «землями»), а продукты их взаимодействия с водой имеют щелочные свойства.

Строение внешнего электронного слоя атомов элементов подгруппы II A: ns^2 , в возбужденном состоянии — ns^1np^1 .

Атомы элементов II A подгруппы проявляют степень окисления +2.

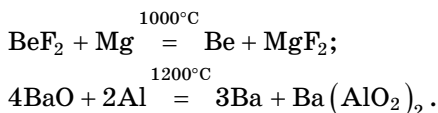
В ряду рассматриваемых элементов с увеличением порядкового номера энергия ионизации уменьшается (см. табл. 15), радиусы атомов и ионов увеличиваются, металлические свойства химических элементов усиливаются.

Нахождение в природе. Содержание бериллия в земной коре — $6,0 \cdot 10^{-4}\%$, магния — $2,1\%$, кальция — $2,96\%$, стронция — $3,4 \cdot 10^{-2}\%$, бария — $6,5 \cdot 10^{-7}\%$, радия — $1,0 \cdot 10^{-10}\%$. Таким образом, по распространенности и ее изменению в группе эти элементы похожи на щелочные металлы: бериллий, как и литий, относится к редким элементам. Магний и кальций, подобно натрию и калию, очень распространены, а более тяжелые элементы (Sr, Ba), как и аналогичные элементы подгруппы I A (Rb, Cs), относятся к редким.

В свободном состоянии они также, как правило, не встречаются, а входят в состав многих природных силикатов, алюмосиликатов и карбонатов. Наиболее важными минеральными соединениями являются берилл ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), оливин (Mg_2SiO_4), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), кальцит (CaCO_3), стронцианит (SrCO_3), витерит (BaCO_3).

Кальций и магний относятся к макроэлементам и являются жизненно необходимыми элементами. Стронций и барий относятся к микроэлементам, а бериллий и радий — к ультрамикроэлементам.

Получение. В промышленности обычно металлы II A подгруппы получают электролизом расплава их солей. В отдельных случаях используются химические восстановители, например, магний — для получения бериллия, и алюминий — для бария:



Простые вещества. В свободном состоянии элементы подгруппы II A представляют собою серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, со сравнительно высокими температурами плавления (см. табл. 15). По плотности они, кроме радия, относятся к мягким металлам.

Таблица 15

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов II A подгруппы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Радиус атома, пм	113	160	197	215	221	235
Энергия ионизации, $\Theta \rightarrow \Theta^+ + e^-, \text{эВ}$	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	6,00
Температура плавления, °C	1285	650	842	768	727	991
Температура кипения, °C	2470	1095	1495	1390	1640	1500
Стандартный электродный потенциал процесса $\Theta^+ + 2e^- = \Theta, \text{В}$	-1,85	-2,36	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92

Все эти элементы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами.

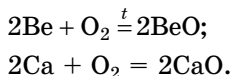
Химические свойства. Заряд ядра атомов элементов II A подгруппы больше, чем у атомного ядра щелочных элементов тех же периодов, и поэтому внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Это обуславливает более высокую энергию ионизации этих атомов (табл. 15) и является одной из причин их меньшей химической активности. Тем не менее, *элементы II A подгруппы химически очень активны.*

Свойства магния и, особенно, бериллия заметно отличаются от свойств щелочноземельных металлов. Это, в основном, обусловлено значительным различием радиусов их атомов и ионов. Отличие свойств бериллия связано и с тем, что только у него валентным электронам предшествует двухэлектронная оболочка. Кроме того, химические свойства бериллия и магния отличаются от свойств щелочноземельных металлов из-за того, что у последних имеются свободные *d*-орбитали, близкие по энергии к *ns*-орбиталям.

Химическая ковалентная связь в соединениях элементов подгруппы II A является менее полярной, чем в соединениях щелочных металлов. Особенно это относится к соединениям, образуемым бериллием, являющимся амфотерным элементом.

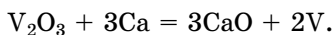
Значения стандартных электродных потенциалов (табл. 15) показывают, что *металлы II A подгруппы являются сильными восстановителями.* Причем кальций, стронций и барий практически не уступают в этом щелочным металлам. Восстановительная активность с увеличением радиуса атома в ряду Be–Ra закономерно возрастает. Подобно щелочным металлам, они легко

окисляются на воздухе, но при этом образуют не пероксиды, а оксиды. Например:

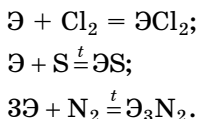


Так как оксидная пленка из оксидов бериллия и магния довольно прочна, эти металлы, в отличие от остальных, могут храниться на воздухе.

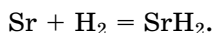
Оксиды магния и кальция обладают высокой термодинамической устойчивостью, и поэтому магний и кальций часто используют для получения в свободном виде таких металлов, как титан, ванадий, а также свободных актиноидов, например:



Все элементы II A подгруппы активно реагируют при обычной температуре с галогенами, при нагревании — с азотом, серой и другими неметаллами:

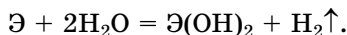


Подобно щелочным металлам, магний и щелочноземельные металлы II A подгруппы при высокой температуре окисляются водородом до гидридов ЭH_2 , например:



Бериллий непосредственно с водородом не взаимодействует.

Щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba активно реагируют с водой при обычной температуре, а магний — при нагревании:



Бериллий имеет поверхность, покрытую прочной пленкой оксида, и поэтому не реагирует с водой даже при высокой температуре, хотя термодинамически это возможно.

Активность взаимодействия с водой в ряду Mg–Ca–Sr–Ba–Ra существенно возрастает.

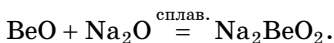
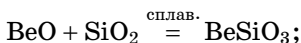
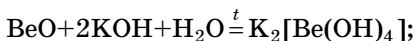
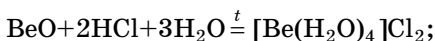
Соединения бериллия (II), магния (II), кальция (II), стронция (II), бария (II).

Оксиды элементов II A подгруппы (ЭО) — твердые белые тугоплавкие вещества. Они могут быть получены термическим разложением карбонатов, гидроксидов или нитратов, например:

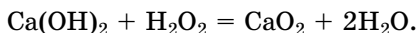


Их химическая активность увеличивается при переходе от BeO к BaO. BeO при комнатной температуре не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами, MgO легко реагирует с кислотами. Оксид кальция бурно реагирует не только с кислотами, но и с водой, BaO еще более реакционноспособен.

BeO — амфотерный оксид. При нагревании взаимодействует с кислотами и щелочами, а при сплавлении — с основными и кислотными оксидами:



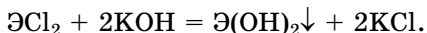
Щелочноземельные металлы, как и щелочные, наряду с обычными оксидами образуют пероксиды ЭО₂. Пероксиды щелочноземельных металлов обычно получают, действуя концентрированным раствором пероксида водорода на гидроксиды, например:



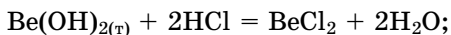
Стабильность ЭО₂ уменьшается при переходе от BaO₂ к MgO₂.

Гидроксиды. Элементы подгруппы II A образуют гидроксиды Э(OH)₂. Это бесцветные, тугоплавкие, твердые вещества. Они являются более слабыми основаниями, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства гидроксидов закономерно усиливаются с ростом радиуса атома от Be(OH)₂ к Ba(OH)₂. Гидроксиды бериллия и магния — слабые основания, плохо растворимые в воде. Be(OH)₂ склонен к полимеризации.

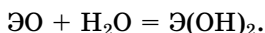
Гидроксиды бериллия и магния получают при сливании, в отсутствие CO₂, концентрированных водных растворов их солей со щелочами:



Гидроксид бериллия — амфотерен, может взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами:

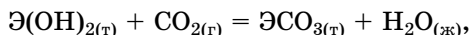


Гидроксиды щелочноземельных металлов получают при взаимодействии соответствующих оксидов с водой:

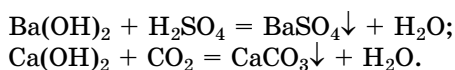


Эти реакции сопровождаются выделением большого количества тепла.

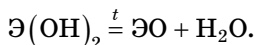
Гидроксиды Ca, Sr, Ba являются сильными основаниями. Они активно взаимодействуют с кислотными оксидами, например:



а также проявляют все типичные свойства щелочей: реагируют с кислотами, кислотными оксидами и т. д. Например:

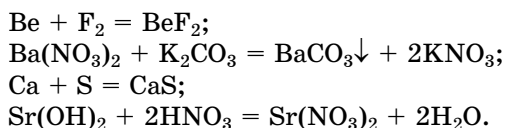


При нагревании гидроксиды, теряя воду, переходят в соответствующие оксиды:



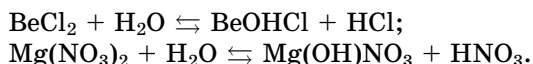
Соли. Подобно щелочным металлам, элементы II A подгруппы образуют соли практически со всеми известными кислотами.

Для получения солей можно использовать обменные реакции в растворах электролитов или окислительно-восстановительные реакции, например:



Растворимость в воде солей элементов II A подгруппы различна. Многие соли растворимы. Малорастворимы или практически нерастворимы фториды и карбонаты, а также сульфаты кальция, стронция и бария. С ростом порядкового номера элемента растворимость одновалентных солей обычно понижается.

Растворимые соли бериллия и магния подвергаются гидролизу:



Так же, аналогично щелочным металлам, ионы элементов II A подгруппы не образуют сравнительно устойчивых комплексных соединений с обычными лигандами. Более всего склонны к образованию комплексных соединений бериллий и магний. В ряду Be^{2+} – Mg^{2+} – Ca^{2+} – Sr^{2+} – Ba^{2+} прочность комплексов обычно уменьшается. Например, ион Be^{2+} образует более прочные комплексы, чем ион Mg^{2+} с кислородсодержащими лигандами, фторидами,

присутствующими в живых организмах. Это обуславливает токсическое действие этого катиона.

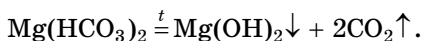
В водных растворах катионы Э^{2+} присутствуют в виде аквакатионов $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})]_4^{2+}$. Устойчивость этих комплексных ионов уменьшается по мере увеличения радиуса Э^{2+} .

Жесткость воды. Содержание в природной воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} обуславливает ее жесткость. Количественно жесткость выражают в миллимолях ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 дм³ воды.

Воду жесткостью менее 2 ммоль/дм³ обычно называют *мягкой*, от 2 до 10 ммоль/дм³ — *средней степени жесткости*, более 10 ммоль/дм³ — *жесткой*.

Жесткость воды (общая жесткость) подразделяется на *карбонатную* и *некарбонатную*. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, вторая — присутствием солей сильных кислот — сульфатов или хлоридов кальция и магния.

При длительном кипячении воды, имеющей карбонатную жесткость, в ней появляется осадок ЭCO_3 и одновременно выделяется газ CO_2 :



Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной* жесткостью. Жесткость, оставшуюся после такого кипячения, называют *постоянной*.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция и магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при длительном нагревании жесткой воды в паровых котлах, их стенки покрываются плотной коркой накипи, которая приводит к резкому снижению передачи тепла стенками котла и, следовательно, ведет к резкому увеличению расхода топлива.

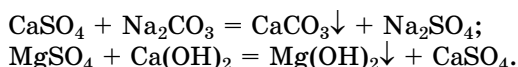
Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении многих технологических процессов.

В пищевой промышленности, например, во избежание ухудшения органолептических свойств получаемых продуктов, может использоваться вода с жесткостью не более 7 ммоль/дм³.

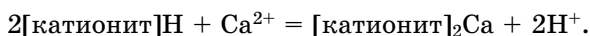
Приведенные примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для технических целей, солей кальция и магния. Для этого применяют методы осаждения и ионно-го обмена.

Методом осаждения переводят катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается

либо кипячением воды (как показано выше), либо химическим путем — введением некоторых реагентов, в частности Na_2CO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при этом образуются малорастворимые соединения CaCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Для устранения жесткости воды *методом ионного обмена* используют высокомолекулярные органические соединения — *иониты*, обменивающие входящие в их состав катионы H^+ или анионы на соответствующие ионы, содержащиеся в растворе. Для связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} используют *катиониты*, которые взаимодействуют по схеме



Применение. Бериллий как легкий, твердый и коррозионно-стойкий металл широко используется в космической технике, самолето- и автомобилестроении. Его применение в других областях промышленности сдерживается высокой стоимостью.

Биологическая роль бериллия изучена недостаточно. Известно, что соединения бериллия токсичны и вызывают ряд заболеваний. Особенно токсичны летучие соединения бериллия.

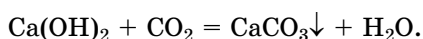
Чистый магний находит применение в металлургии. Магний-термическим методом получают некоторые металлы, в частности титан. Широко применяется магний в органическом синтезе. Смеси порошка магния с окислителями используются при изготовлении осветительных и зажигательных ракет.

Важное промышленное значение имеют MgOHCl (вяжущий материал), $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тальк), $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ (асбест).

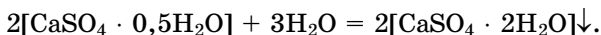
В биологических жидкостях и тканях организма магний находится как в виде акваиона, так и в связанном с белками состоянии, входит в состав различных ферментативных систем.

Соли магния содержатся в небольшом количестве в почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла.

В больших количествах соединения кальция и магния применяют в строительстве в качестве вяжущих материалов. К последним относится смесь гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с песком и водой (известковый раствор). Она затвердевает за счет поглощения CO_2 из воздуха и образования CaCO_3 :



Другим известным вяжущим материалом является строительный гипс (алебастр) $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При замешивании теста из порошка $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водой происходит затвердевание всей массы



Наиболее широко используемым вяжущим материалом является цемент. По химическому составу цемент представляет собой, главным образом, силикаты и алюминаты кальция.

Соединения стронция SrCO_3 и SrO в больших количествах применяются при очистке сахара.

Сульфат бария BaSO_4 в смеси с ZnS используют как пигмент, а пероксид бария BaO_2 , как и пероксид натрия, используют для отбеливания различных материалов. *Многие соли бария токсичны.*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К s -элементам относятся водород, гелий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций, бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. В атомах этих элементов валентные электроны находятся на s -орбиталях внешних уровней.

Два первых элемента — водород и гелий не имеют аналогов среди остальных s -элементов.

Атом водорода содержит единственный валентный электрон, не экранированный от ядра другими электронами. Это резко отличает электронную структуру водорода от структур атомов щелочных металлов, в каждом из которых единственный валентный электрон экранирован от ядра замкнутой электронной оболочкой предшествующего благородного газа. Кроме того, в валентном слое атома водорода нет никаких других, в том числе вакантных орбиталей, кроме занятой одним электроном $1s$ -орбитали. По своим химическим свойствам водород имеет черты сходства как со щелочными металлами, так и с галогенами. Вследствие своих специфических свойств водород — единственный химический элемент, не имеющий четко определенного места в периодической системе элементов.

Атом гелия так же, как атом водорода, не имеет внутренних электронов и вакантных p -орбиталей. Наличие полностью заполненной внешней электронной оболочки $1s^2$ обуславливает низкую реакционную способность и сходство с другими благородными газами.

Остальные s -элементы являются активными металлами.

Щелочные металлы характеризуются самыми низкими значениями энергии ионизации, которые уменьшаются при переходе

по подгруппе сверху вниз вследствие увеличения атомных радиусов и экранирования заряда ядра внутренними электронами.

Поскольку заряд ядра у бериллия и его аналогов на единицу больше, чем у соответствующих щелочных металлов, внешние электроны сильнее притягиваются к ядру, что обуславливает увеличение энергии ионизации и меньшую химическую активность этих металлов.

Все металлы, расположенные в I А и II А подгруппах, легко образуют катионы соответственно Me^+ и Me^{2+} , имеющие электронные конфигурации ближайшего благородного газа.

Щелочные и щелочноземельные элементы являются восстановителями. Они реагируют с неметаллами, в том числе с водородом, и с водой с выделением водорода.

В связи с чрезвычайно низкими значениями стандартных электродных потенциалов эти металлы в чистом виде получают, главным образом, электролизом их расплавленных соединений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Напишите электронные формулы катионов, образуемых калием, магнием, цезием.
2. Какой из следующих катионов поляризуется сильнее: а) Mg^{2+} или Ca^{2+} ; б) Na^+ или Mg^{2+} ?
3. Составьте уравнения реакции взаимодействия с водой Ca_3N_2 , MgH_2 , CaC_2 .
4. Напишите уравнения реакции между:
а) кальцием и водой;
б) цинком и раствором гидроксида натрия с образованием гидроксокомплекса $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.
5. Что выделяется на катоде и аноде при электролизе расплавленного гидроксида натрия? Почему нельзя получить натрий электролизом водного раствора гидроксида натрия?
6. В чем химия водорода подобна химии щелочных металлов?
7. В чем сходства водорода с галогенами? В чем различие?
8. Почему сода придает воде щелочную реакцию?
9. Почему сода умягчает воду?
10. Покажите на примерах различия между гидратацией и гидролизом.
11. Объясните, почему радиусы ионов s-элементов меньше радиусов атомов, почему ионные радиусы увеличиваются от Li^+ к Cs^+ , почему радиус Mg^{2+} меньше Na^+ .
12. Почему раствор хлорида бериллия является кислым?
13. Почему $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ придают жесткость воде и как от нее избавиться?
14. Используя данные о химии элементов II А подгруппы, предскажите некоторые свойства радия: а) реакции радия с водой; б) растворимость его гидроксида и вероятное значение pH раствора; в) растворимость сульфата, хлорида и карбоната.

15. Объясните, почему хлорид бериллия гидролизруется полностью, хлорид магния — частично, а хлорид бария не подвергается гидролизу.
16. Радиоктивный распад изотопа ^{226}Ra может быть представлен схемой $^{226}\text{Ra} \rightarrow \alpha + \text{X}$. К какой группе периодической системы принадлежит элемент X?
17. Укажите сходства и различия элементов I A и II A подгрупп.
18. Предскажите вероятные свойства франция и его соединений, а именно: а) природу его гидрида и реакцию гидрида с водой; б) соединения с кислородом; в) соединения с азотом; г) действие нагревания на его карбонат и гидрокарбонат.

Заканчивая изучения главы 15, вы должны

а) *знать*:

- физические свойства *s*-элементов;
- различия в электронном строении атомов водорода, гелия, щелочных и щелочноземельных металлов;
- химические свойства *s*-элементов;
- закономерности изменения химических свойств щелочных и щелочноземельных металлов в периодической системе;
- электродные процессы при электролизе расплавленных соединений *s*-элементов.

б) *уметь*:

- составлять электронные и электроннографические формулы *s*-элементов;
- сопоставлять основные свойства гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов;
- писать уравнения реакций взаимодействия водорода с *s*-элементами и неметаллами;
- писать уравнения реакций *s*-элементов с неметаллами, водой и кислотами.

***p*-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ**

16.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

К семейству *p*-элементов относятся 30 элементов, находящихся в подгруппах III A–VIII A. Общим для них является заполнение электронами *p*-подуровней внешнего энергетического уровня их атомов.

Электронная структура атомов *p*-элементов в пределах каждого периода отличается числом электронов на *p*-подуровне, изменяющимся от 1 до 6. Это, наряду с изменением заряда ядра атомов, является главной причиной изменения свойств элементов, находящихся в одном периоде.

В периодах атомные и ионные радиусы *p*-элементов по мере увеличения заряда ядра атома уменьшаются, энергия ионизации и сродство к электрону, как правило, возрастают, электроотрицательность увеличивается, окислительная способность элементов и неметаллические свойства усиливаются.

В периоде слева направо падает способность к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, равным номеру группы. Наоборот, склонность к образованию отрицательных ионов возрастает.

Электронная структура внешних энергетических уровней всех элементов каждой главной подгруппы одинакова. Поэтому свойства элементов в пределах каждой подгруппы близки — все они являются аналогами.

В группах с увеличением заряда ядра радиусы атомов и однокатионных ионов, в общем, увеличиваются. Энергия ионизации уменьшается. Это уменьшение связано с тем, что по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование заряда ядра электронами этих оболочек. В группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

На свойства элементов и их соединений значительное влияние также оказывает строение электронного слоя, предшествующего

внешнему. У атомов элементов второго периода этот слой ($1s^2$) компактен, состоит всего из двух электронов, у элементов третьего периода — из 8, а у элементов других периодов — из 18. Кроме того, у атомов элементов третьего и последующих периодов появляются свободные d -орбитали, на которые могут переходить электроны с p -оболочки при возбуждении атомов. Поэтому свойства p -элементов второго периода имеют и отличия, причем в отдельных случаях весьма значительные. Наибольшие отличия ярко проявляются у бора, углерода и, особенно, азота.

У атомов элементов третьего периода, в отличие от атомов p -элементов четвертого периода, d -орбитали $3d$ -оболочки не заполнены. Это тоже обуславливает отличия их свойств от свойств элементов четвертого и последующих периодов.

У атомов элементов четвертого, пятого и шестого периодов одинаковое строение и внешних, и предшествующих им электронных слоев. Поэтому в подгруппе сходство свойств этих элементов наибольшее. Однако и здесь есть отличие. Элементы шестого периода располагаются в периодической системе после лантана и, следовательно, испытывают лантаноидное сжатие. Это приводит к тому, что энергия внешних электронов s -оболочки атомов шестого периода понижается и поэтому характерные положительные степени окисления элементов меньше, чем для остальных.

p -элементы образуют двухатомные молекулы Э_2 , различающиеся по устойчивости. Сравнительно более устойчивы молекулы элементов второго периода (N_2 , O_2 и F_2). При переходе от III А подгруппы к V А подгруппы устойчивость Э_2 растет, а затем при переходе к VIII А подгруппе — понижается. В группе при движении вниз прочность связи $\text{Э}-\text{Э}$ уменьшается.

Часть p -элементов второго периода (N, O и F) обладает ярко выраженной способностью участвовать в образовании водородных связей. У элементов третьего периода эта склонность выражена значительно слабее, а у элементов последующих периодов ее практически нет.

При переходе вниз по группе склонность атомов элементов образовывать комплексные соединения увеличивается и повышаются координационные числа. Так, p -элементы второго периода имеют в соединениях координационные числа 2, 3, 4, а p -элементы последующих периодов могут иметь координационные числа 5, 6, 7, 8.

Большинство p -элементов относится к неметаллам. В отличие от s -элементов подгрупп I А и II А, некоторые p -элементы в природе встречаются в виде простых веществ.

Физические свойства простых веществ *p*-элементов сильно различаются. По группам и периодам они изменяются немонотонно, и не всегда характер изменений можно связать со строением электронных оболочек атомов.

Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что у *p*-элементов различия в свойствах соседних по подгруппе или периоду элементов выражены значительно сильнее, чем у *s*-элементов.

Все *p*-элементы и в особенности *p*-элементы второго и третьего периодов образуют многочисленные соединения между собой и с другими элементами. Большая часть из известных сегодня химических соединений — это соединения *p*-элементов. Пять *p*-элементов (C, N, P, O и S) являются органогенами и составляют основу живых систем.

16.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ III A ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. К подгруппе III A относятся бор, алюминий, галлий, индий и таллий.

Строение внешнего электронного слоя атомов подгруппы III A — ns^2np^1 , в возбужденном состоянии — ns^1np^2 .

В соединениях эти элементы могут проявлять переменную степень окисления. Для бора, алюминия, галлия и индия наиболее характерна степень окисления +3, для таллия — +1. Степень окисления +2 встречается в соединениях галлия и индия, -3 — в некоторых соединениях бора.

Металлические свойства рассматриваемых элементов выражены слабее, чем у соответствующих элементов I A и II A подгрупп. Бор — неметалл, остальные — типичные металлы. С увеличением порядкового номера металлические свойства, как и в других главных подгруппах, усиливаются.

Все элементы подгруппы III A образуют комплексные соединения, однако склонность к комплексообразованию более характерна для бора и алюминия. Для бора характерно координационное число 4 (sp^3 -гибридизация). Для Al, Ga, In и Tl, кроме этого, типично также координационное число 6 (sp^3d^2).

В практическом отношении наиболее важными из элементов III A подгруппы являются бор и алюминий.

Нахождение в природе. Содержание бора в земной коре составляет $5,0 \cdot 10^{-3}\%$, алюминия — 8,8%, галлия — $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, индия — $1,4 \cdot 10^{-5}\%$, таллия — $4,5 \cdot 10^{-5}\%$. Алюминий — самый

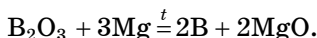
распространенный в природе металлический элемент. По распространенности в земной коре он занимает третье место после кислорода и кремния. Остальные элементы являются редкими, а галлий, индий и таллий — еще и рассеянными.

Элементы III A подгруппы в природе встречаются только в виде соединений. Бор находится в основном в виде кальциевых и магниевых солей полиборных кислот $(B_2O_3)_n(H_2O)_m$, борной кислоты H_3BO_3 и буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Большая часть массы алюминия сосредоточена в природных алюмосиликатах, из которых, в основном, образована земная кора.

Галлий, индий и таллий входят как примесь в различные руды. Галлий сопутствует алюминию и цинку, небольшие количества индия и таллия находятся в сульфидных полиметаллических рудах.

Получение. Кристаллический бор получают разложением паров BCl_3 в электрическом разряде (между вольфрамовыми электродами в присутствии H_2). Аморфный бор получают восстановлением B_2O_3 натрием или магнием:



Технический алюминий получают электрохимическим разложением Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

Галлий извлекают из отходов производства цинковых и алюминиевых руд, а также получают электролизом $Ga(OH)_3$.

Металлический индий получают восстановлением оксида In_2O_3 или хлорида In_2Cl_6 водородом или магнием, металлический таллий — электролизом $Tl_2(SO_4)_3$ и восстановлением водородом Tl_2O или Tl_2S .

Простые вещества. Бор имеет более 10 аллотропных модификаций. Наиболее известен в виде двух форм: аморфной (коричневой) и кристаллической (черной). Кристаллический бор среди простых веществ по твердости уступает только алмазу. Его свойства зависят от чистоты и строения кристаллической решетки. Бор — полупроводник.

В отличие от бора, алюминий, галлий, индий и таллий в свободном состоянии представляют собой серебристо-белые легкоплавкие металлы. Некоторые свойства атомов и простых веществ, образуемых элементами III A подгруппы, представлены в таблице 16.

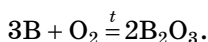
Алюминий имеет весьма высокую электропроводность в сочетании с достаточно высокими механическими свойствами. Галлий принадлежит к числу самых легкоплавких металлов.

**Некоторые свойства атомов и простых веществ
элементов III A подгруппы**

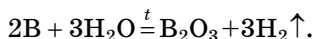
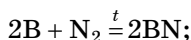
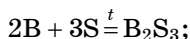
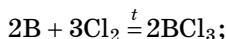
Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Радиус атома, пм	91	143	139	166	171
Энергия ионизации $\varnothing \rightarrow \varnothing^+ + \bar{e}$, эВ	8,30	5,99	6,00	5,79	6,11
Относительная электроотрицательность	2,0	1,5	1,8	1,5	1,5
Плотность, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавления, °С	2075	660	29,8	156,4	304
Температура кипения, °С	3700	2500	2205	2000	1475
Стандартный электродный потенциал процесса $\varnothing^{3+} + 3\bar{e} = \varnothing^0$, В	—	–1,66	–0,52	–0,32	–0,34

Химические свойства. Атом бора расположен почти в середине шкалы электроотрицательностей, поэтому он может быть как окислителем, так и восстановителем, но, как правило, выступает в роли восстановителя.

Кристаллический бор химически инертен (взаимодействует лишь с царской водкой). Аморфный бор при нагревании на воздухе до 800°С сгорает с образованием B_2O_3 :

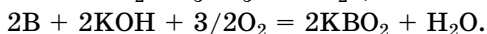
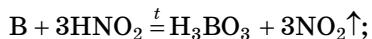


При нагревании он также непосредственно взаимодействует с Cl_2 , Br_2 , S, N_2 и H_2O :



При комнатной температуре бор реагирует только с фтором.

Аморфный бор растворим в концентрированных серной и азотной кислотах, а также в щелочах (в присутствии окислителей), например:



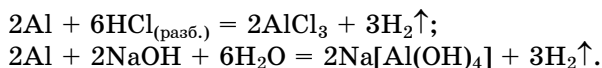
Бор с водородом непосредственно не взаимодействует, но борводороды могут быть получены косвенным путем.

В качестве окислителя бор взаимодействует при нагревании со многими металлами, образуя бориды обычно нестехиометрического

состава, причем один и тот же металл может образовывать ряд соединений, например Cr_4B , Cr_2B , CrB , CrB_2 .

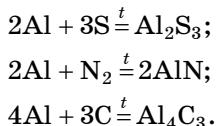
Величина стандартного электродного потенциала алюминия (см. табл. 16) указывает на то, что он в водных растворах является сильным восстановителем, уступая только щелочным, щелочноземельным металлам и магнию. Однако в обычных условиях алюминий обладает довольно высокой коррозионной стойкостью, так как он покрыт плотной пленкой оксида. По этой причине он не реагирует с водой, не горит на воздухе и в кислороде, с галогенами взаимодействует только в присутствии катализатора — воды.

Реагирует с разбавленными кислотами и растворами щелочей, проявляя амфотерные свойства:



При взаимодействии с концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 оксидная пленка становится толще и прочнее. Это явление называется *пассивацией*.

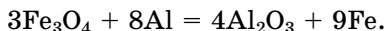
При высоких температурах алюминий реагирует с большинством неметаллов — серой, азотом, кислородом и др.:



Алюминий обладает высоким сродством к кислороду:

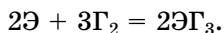


В связи с этим он восстанавливает многие металлы из оксидов. Это свойство алюминия находит широкое применение для получения металлов из их оксидов (*алюмотермия*), например:



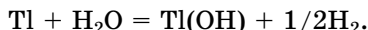
Достаточно легко алюминий взаимодействует с металлами, образуя различные сплавы.

Галлий и индий, подобно алюминию, на воздухе покрываются прочной оксидной пленкой и поэтому при обычной температуре практически не изменяются, а галлий медленно окисляется. Они реагируют с галогенами F_2 , Cl_2 , Br_2 при комнатной температуре, а с I_2 — при нагревании. В результате образуются галогениды ЭГ_3 :

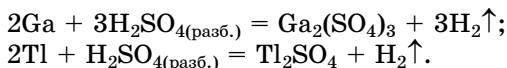


При прокаливании Ga и In энергично взаимодействует с кислородом и серой. Как и алюминий, они легко образуют сплавы с другими металлами.

С водой галлий и индий не реагируют, таллий медленно с ней взаимодействует, при этом образуется $Tl(OH)$ и выделяется водород:

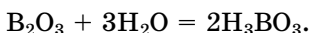


Галлий, индий, таллий, как и алюминий, находятся в электрохимическом ряду напряжений левее водорода. Поэтому они энергично взаимодействуют с разбавленными кислотами, например:



Соединения бора (III), алюминия (III), галлия (III), индия (III), таллия (III). Степень окисления +3 характерна для бора, алюминия, галлия и индия. Именно в этой степени окисления элементы подгруппы III A находятся в организме человека.

Оксиды. Оксид бора B_2O_3 представляет собой аморфную, бесцветную, полимерную, стеклообразную массу (простейший состав — B_4O_6), имеет кислотный характер, растворяется в воде с образованием ортоборной кислоты:



При высоких температурах B_2O_3 легко взаимодействует с оксидами металлов, образуя ортобораты, метабораты и тетрабораты (Na_3BO_3 , $NaBO_2$ и $Na_2B_4O_7$).

Оксиды Al (III), Ga (III), In (III) являются амфотерными соединениями, а оксид Tl (III) — основным. Они нелетучи, тугоплавки, практически нерастворимы в воде. Одна из модификаций оксида алюминия — корунд ($\alpha-Al_2O_3$) — по твердости уступает только алмазу. Оксид таллия (III) неустойчив, проявляет свойства сильного окислителя.

Все оксиды растворимы в растворах кислот, например:



Оксиды Al, Ga, In обладают амфотерным характером и взаимодействуют с растворами щелочей, например:



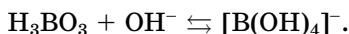
Сплавление Al_2O_3 с NaOH приводит к образованию метаалюмината $NaAlO_2$.

Гидроксиды. Элементы образуют гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$. Гидроксид $\text{B}(\text{OH})_3$ является кислотным, гидроксиды Al (III), Ga (III) и In (III) — амфотерными соединениями. Основной характер изменяется немонотонно, но в целом усиливается от Al к Tl .

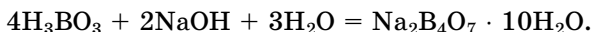
Ортоборная кислота H_3BO_3 — белое кристаллическое полимерное, плохо растворимое вещество, относится к очень слабым одноосновным кислотам ($K_{\text{д}} = 7,3 \cdot 10^{-10}$).

Ортоборная кислота при нагревании легко теряет воду и превращается в метаборную кислоту HBO_2 , затем в тетраборную кислоту $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и, наконец, в оксид B_2O_3 .

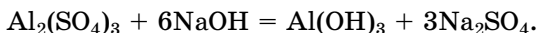
При нейтрализации H_3BO_3 щелочью образуются комплексные анионы, например:



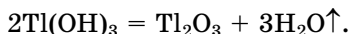
Если щелочь взять в избытке, получаются полибораты, выделяющиеся из растворов в виде кристаллогидратов, например:



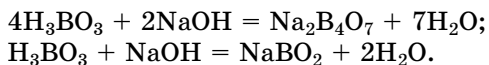
Гидроксиды Al , Ga , In , Tl получаются действием щелочи на растворы соответствующих солей, например:



Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$ плохо растворимы в воде. $\text{Tl}(\text{OH})_3$ неустойчив, теряет самопроизвольно воду при комнатной температуре:



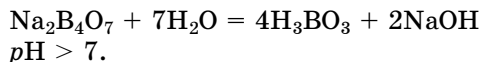
Соли. Из солей борных кислот распространены тетрабораты, метабораты или полибораты. Именно они (а не ортобораты) получаются при нейтрализации H_3BO_3 в водных растворах:



Соли борных кислот имеют полимерное строение.

Наиболее распространенной солью борной кислоты является декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (техническое название — бора).

Тетрабораты и метабораты щелочных металлов в водных растворах сильно гидролизуются:

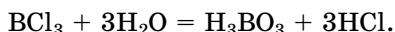


Амфотерные элементы алюминий, галлий и индий в водных растворах образуют как аквакомплексные катионы $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})n]^{3+}$, так и комплексные анионы состава $[\text{Э}(\text{OH})n]^{3-}$, где $n = 4, 6$. Таллий образует только катионы $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})n]^{3+}$.

Все соли алюминия и галлия подвергаются значительному гидролизу.

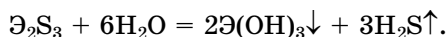
Галогениды и сульфиды. Бор образует галогениды со всеми галогенами. Молекулы имеют форму плоского треугольника (sp^2 -гибридизация). Устойчивость галогенидов уменьшается от фторида (газ) к иодиду (твердый).

BF_3 гидролизу подвергается частично, а BCl_3 и BBr_3 гидролизуются полностью:

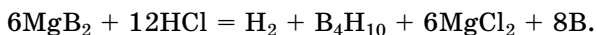


Галогениды металлов III А подгруппы ЭГ_3 — легкоплавкие, летучие, хорошо растворимые в воде вещества. Фториды и хлориды образуют комплексные соединения, например: $\text{Na}[\text{AlF}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{InCl}_6]$ и т. д.

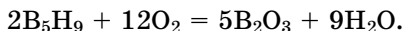
Сульфиды металлов этой группы $\text{Э}_2\text{S}_3$ — солеобразные вещества. Они разлагаются водой полностью:



Гидриды. Бор с водородом не реагирует. Бороводороды (бораны) получают косвенным путем, например, действием разбавленных кислот на бориды металлов:

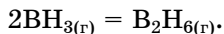


Таких соединений известно несколько десятков. По составу они могут быть разделены на две группы: B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} . Эти соединения представляют собой газы или легколетучие жидкости с неприятным запахом. Они очень ядовиты и самовозгораются на воздухе:

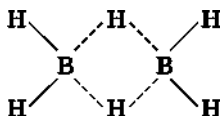


Простейшим бороводородом, существование которого, с точки зрения метода валентных связей, возможно, является BH_3 . Однако его молекула неустойчива, так как в ней шесть связывающих электронов образуют электронные облака со сравнительно малой плотностью, которые не обеспечивают необходимую прочность связи (не экранируют полностью положительные заряды ядер). В связи с этим BH_3 не может быть выделен и существует только как промежуточный продукт. Взаимодействие этих частиц

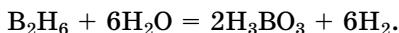
приводит к образованию простейшего, реально существующего димера:



Диборан обладает большой прочностью. В его молекуле у каждого атома бора по две двухцентровых и по одной трехцентровой (мостиковой) связи Н–В–Н. Последние — с дефицитом в один электрон. Структура диборана может быть представлена следующей схемой:



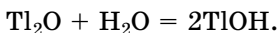
Все бораны неустойчивы по отношению к воде и щелочам. При их гидролизе образуются борная кислота и водород:



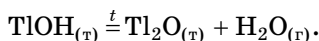
Соединения других элементов III A подгруппы с водородом нехарактерны. Получен полимер $(\text{AlH}_4)_n$, известно соединение состава Ga_2H_6 . Соединения с формулой ЭН_3 неизвестны.

Соединения алюминия (I), галлия (I), индия (I), таллия (I). Устойчивость соединений элементов III A подгруппы со степенью окисления +1 возрастает при переходе от Al к Tl.

Производные алюминия (I), галлия (I) и индия (I) неустойчивы и являются сильными восстановителями. Для таллия степень окисления +1 характерна, известны многочисленные соединения. Ион Tl^+ имеет радиус и строение валентной оболочки, близкие иону K^+ , и поэтому эти соединения в основном похожи на соединения элементов I A подгруппы. Так, оксид таллия (I) Tl_2O энергично взаимодействует с водой:



Гидроксид TlOH — сильное, хорошо растворимое в воде основание, при нагревании отщепляет воду:



Большинство солей Tl^+ в воде растворяются (TlF , Tl_2CO_3 и др.). Нерастворимы TlCl , TlBr , Tl_2S . Соли таллия либо не гидролизуются, либо при гидролизе создают щелочную среду.

Как и для щелочных металлов, для таллия (I) (в отличие от Tl (III)) комплексообразование не характерно.

Соединения галлия, индия и особенно таллия ядовиты.

Применение. Бор применяют как добавку к сплавам, увеличивающую их жаропрочность и износостойкость, используют в регулирующих устройствах атомных реакторов для захвата нейтронов. Бораты входят в состав моющих средств, ряда эмалей и глазурей, стекла. Бориды металлов применяют для изготовления высокоогнеупорных деталей.

Алюминий и его сплавы широко используются в технике. Сплав дюралюминий (дюраль), содержащий, кроме алюминия, Cu (1,5%) и Mg (0,5%) — основной конструкционный материал в самолетостроении. Много алюминия идет на изготовление сравнительно дешевых электрических проводов. Его также используют для выделения металлов из их оксидов (алюмотермия).

Металлический галлий используют для наполнения кварцевых термометров для измерения высоких температур (выше 1000°C), приготовления различных сплавов.

Индий используют вместо серебра для покрытия рефлекторов, которые со временем не тускнеют, и в качестве одного из компонентов сплава для изготовления плавких предохранителей.

Соединения таллия используют в оптических приборах (галогениды), фотоэлементах (сульфид таллия (I)). Металлический таллий — компонент многих свинцовых сплавов (придает легкоплавкость, кислотоустойчивость).

Разнообразное применение имеют полупроводниковые материалы на основе элементов подгруппы галлия (GaAs, InSb, Tl₂S и др.).

16.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ IV А ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. К элементам IV А подгруппы относятся углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Последние три элемента объединяют в подгруппу германия.

Строение внешнего электронного слоя атомов IV А подгруппы — ns^2np^2 , в возбужденном состоянии — ns^1np^3 .

В большинстве неорганических соединений элементы проявляют степени окисления -4, +4, +2.

Радиусы атомов закономерно возрастают с увеличением их порядкового номера, а энергия ионизации и электроотрицательность снижается (см. табл. 17). При переходе в подгруппе от C к Pb уменьшается роль неподеленной пары на внешнем электронном слое при образовании химических связей. Поэтому в этом же порядке уменьшается устойчивость соединений элементов

в степени окисления +4 и, соответственно, увеличивается устойчивость соединений элементов в степени окисления +2. Для углерода, кремния и германия наиболее характерна степень окисления +4, а для свинца — +2.

В подгруппе сверху вниз неметаллические свойства элементов ослабевают, так как снижается способность их атомов присоединять электроны и увеличивается легкость их отдачи. Первые два элемента подгруппы — углерод и кремний — типичные неметаллы, германий, олово и свинец — амфотерные элементы. У последнего металлические свойства ярко выражены.

Комплексные соединения характерны для Si, Ge, Sn и Pb. В них элементы проявляют координационные числа 4 и 6. Углерод при комплексообразовании проявляет координационные числа 2 и 4.

В заключение отметим, что из всех известных элементов только у углерода и водорода число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. Поэтому они образуют наибольшее число химических соединений как с другими элементами, так и между собой.

Элементы этой подгруппы склонны к образованию гомоцепей из атомов. Особенно это характерно для углерода, так как σ -связи между его атомами отличаются наибольшей прочностью. Склонность к образованию таких цепей уменьшается в ряду C–Si–Ge–Sn. Подобных соединений для свинца пока не получено.

Нахождение в природе. Содержание углерода в земной коре — 0,1%, кремния — 27,6%, германия — $7 \cdot 10^{-4}\%$, олова — $8 \cdot 10^{-3}\%$, свинца — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Углерод не принадлежит к числу распространенных элементов. Кремний по распространенности в земной коре занимает второе место после кислорода. Ge, Sn, Pb — редкие элементы, германий, кроме того, еще и сильно рассеян.

Большая часть углерода находится в виде карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3), нефти, угля, сланцев, природного газа. Содержание CO_2 в атмосфере невелико ($\approx 0,03\%$). Углерод входит в состав тканей всех живых организмов. В свободном состоянии встречается в виде графита и алмаза.

Кремний в свободном состоянии не встречается. Входит в состав очень многих силикатных и алюмосиликатных минералов, из которых состоит земная кора. Широко распространен минерал кварц (SiO_2).

Важнейшие минералы олова и свинца: SnO_2 — касситерит, PbS — галенит.

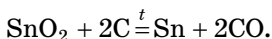
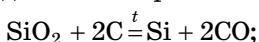
Германий своих минералов не образует, GeS_2 встречается как примесь к сульфидам цинка, меди и серебра.

С биологической точки зрения углерод является главным органическим. В организме человека его содержится 21,5%, т. е. он является макроэлементом.

В живом организме C, Si и Ge входят в соединения в степени окисления +4, а Sn и Pb — в степени окисления +2.

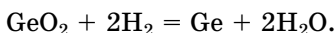
Получение. Природные графит и алмаз встречаются редко и в промышленности находят ограниченное применение. В больших количествах углерод используют в виде искусственного графита, получаемого нагреванием углей в электропечи при 2200–2800°C или *пиролизом* (сильное нагревание без доступа воздуха) ряда органических соединений, в том числе полимеров. Первые искусственные алмазы были получены в 1953 г. В настоящее время их получают в промышленном масштабе при $\approx 1800^\circ\text{C}$ и давлении ≈ 6 ГПа (60 000 атм) с применением растворителей (расплавленные FeS, Ni и др.).

В промышленности кремний и олово получают, восстанавливая их оксиды углеродом в электрической печи:

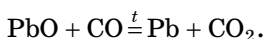
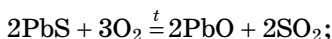


Значительное количество олова получают, перерабатывая утилизированные консервные банки. Для этого их при комнатной температуре обрабатывают хлором. Последний очень легко реагирует с оловом (железо при этой температуре с хлором почти не взаимодействует). Образующийся SnCl_4 ($t_{\text{кип.}} = 114^\circ\text{C}$) отгоняют и затем выделяют из него олово.

Германий получают по реакции:



Для получения свинца сначала подвергают обжигу сульфид свинца (II), а затем PbO восстанавливают оксидом углерода (II), образующимся при взаимодействии кислорода с коксом, добавляемым в шихту:



Простые вещества. Все простые вещества углерода имеют полимерное строение, в отличие от ранее рассмотренных простых веществ элементов III A подгруппы. В обычных условиях устойчивы две аллотропные модификации — графит и алмаз.

Т а б л и ц а 17

**Некоторые свойства атомов и простых веществ
элементов IV A подгруппы**

Свойство	C*	Si	Ge	Sn*	Pb
Радиус атома, пм	77	134	139	155	175
Энергия ионизации, $\Theta \rightarrow \Theta^+ + \bar{e}$, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Относительная электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Плотность, г/см ³	2,26	2,33	5,32	7,30	11,34
Температура плавления, °C	3750	1420	936	231,9	327,4
Температура кипения, °C	4200	3300	2850	2620	1745
Стандартный электродный потенциал процесса $\Theta^{2+} + 2\bar{e} = \Theta^0$, В	—	—	0,25	–0,14	–0,13

* Углерод в стандартном состоянии находится в виде графита, а олово — в виде β -модификации.

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов этой подгруппы приведены в таблице 17.

Графит представляет собой непрозрачную, серую, жирную, слабо проводящую электрический ток массу. Имеет гексагональную слоистую структуру (бесконечные плоские параллельные слои, образованные из шестичленных колец). Углерод в этом случае имеет sp^2 -гибридизацию.

Алмаз — бесцветное, прозрачное, кристаллическое вещество, не проводящее электрический ток. Все атомы углерода в нем эквивалентны. Каждый атом окружен четырьмя другими, расположенными в вершинах правильного тетраэдра (sp^3 -гибридизация). Это обуславливает исключительную твердость и отсутствие в обычных условиях электронной проводимости.

Помимо графита и алмаза известны искусственно полученные аллотропные модификации углерода — карбин и поликумулен, представляющие собой линейные цепные полимеры, в которых атомы углерода находятся в sp -гибридизации.

Позднее карбин был обнаружен в природе.

В 1985 г. были синтезированы шарообразные молекулы C_{60} и C_{70} , названные *фуллеренами*.

Карбин обладает полупроводниковыми свойствами.

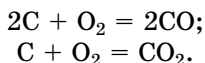
Кремний также образует несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчива алмазоподобная (кубическая) модификация (sp^3 -гибридизация). У кремния имеются вакантные $3d$ -орбитали, и поэтому химические связи частично делокализованы. Это объясняет полупроводниковые свойства, металлический вид и цвет простого вещества.

Германий имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, по внешнему виду — типичный металл серебристо-белого цвета, как и кремний — полупроводник.

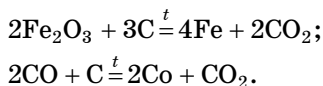
Олово имеет две модификации. В обычных условиях оно существует в виде β -модификации (белое олово), устойчивой выше $14,2^{\circ}\text{C}$. Это серебристо-белый металл, имеющий тетрагональную структуру кристаллической решетки. При охлаждении белое олово переходит в α -модификацию (серое олово) с алмазоподобной структурой. Этот переход сопровождается увеличением удельного объема.

Свинец — темно-серый, мягкий и легкоплавкий металл.

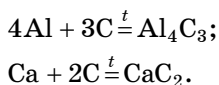
Химические свойства. Углерод инертен, но при очень высокой температуре в форме графита взаимодействует со многими металлами и неметаллами. На воздухе углерод сгорает, образуя CO (при недостатке кислорода) или CO_2 :



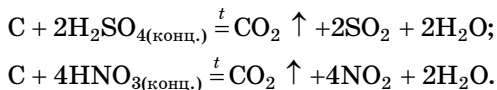
При высоких температурах восстанавливает металлы из их оксидов:



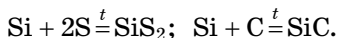
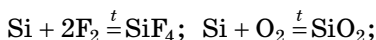
Окислительные свойства углерод проявляет при взаимодействии с элементами, обладающими меньшей, чем он, электроотрицательностью. Так, при сильном нагревании с металлами образуются многочисленные карбиды, например:



Концентрированные серная и азотная кислоты при нагревании окисляют углерод до CO_2 :

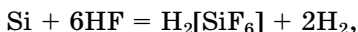


В химическом отношении кремний, особенно кристаллический, также малоактивен, но в меньшей степени, чем углерод. С фтором он реагирует уже при комнатной температуре. При нагревании аморфный кремний легко соединяется с кислородом, галогенами, углеродом и серой:

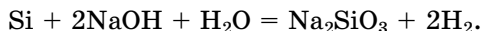


С водородом кремний непосредственно не взаимодействует.

Из кислот кремний реагирует только с HF:

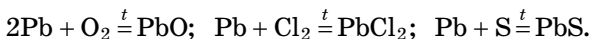
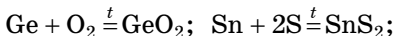


растворяется в растворах щелочей:



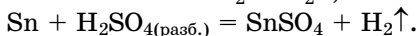
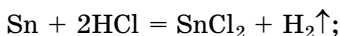
Окислительная способность кремния меньше, чем углерода, и проявляется лишь при его взаимодействии с некоторыми металлами. При этом образуются силициды (Mg_2Si , FeSi , Cr_3Si и др.), не отвечающие обычным степеням окисления элементов.

Германий и олово при обычных условиях с кислородом воздуха не взаимодействуют. Свинец покрывается оксидной пленкой PbO , которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. При нагревании эти элементы легко взаимодействуют с большинством неметаллов. Германий и олово образуют соединения элементов в степени окисления +4, а свинец, как правило, в степени окисления +2, например:

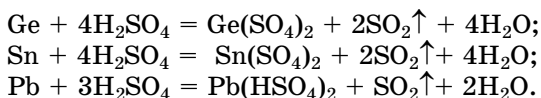


Вода при обычной температуре не действует на германий и олово. Свинец под действием воды, особенно при нагревании, постепенно окисляется, поскольку вода растворяет защитную пленку оксида.

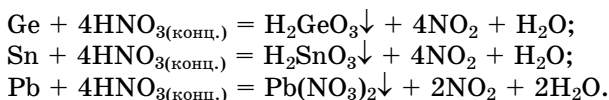
В ряду стандартных электродных потенциалов Sn и Pb расположены непосредственно перед водородом, а Ge — между Cu и Ag. По этой причине эти элементы по-разному относятся к действию кислот, не обладающих окислительными свойствами. Так, германий не взаимодействует с разбавленными H_2SO_4 и HCl . Свинец из-за образования на его поверхности нерастворимых защитных пленок из PbCl_2 и PbSO_4 также устойчив к действию разбавленных H_2SO_4 и HCl . Олово в разбавленных кислотах очень медленно растворяется:



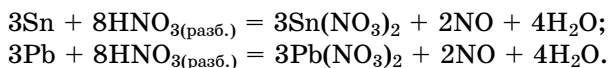
С концентрированной серной кислотой Ge, Sn и Pb при комнатной температуре реагируют медленно, при нагревании скорость взаимодействия увеличивается:



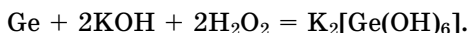
Взаимодействие Ge, Sn и Pb с концентрированной азотной кислотой сопровождается образованием, соответственно, германиевой, β-оловянной кислот и нитрата свинца (II):



Разбавленная азотная кислота взаимодействует только с оловом и свинцом:



С водными растворами щелочей Ge, Sn и Pb при комнатной температуре практически не взаимодействуют, но растворяются в них в присутствии окислителей, например H_2O_2 :

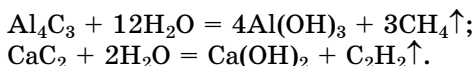


Олово и свинец при этом образуют комплексы $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

Соединения с отрицательной степенью окисления элементов.

Углерод, взаимодействуя с менее электроотрицательными, чем он сам, элементами, образует карбиды. Мы уже отмечали, что для углерода характерно образование гомоцепей, и поэтому состав большинства карбидов не отвечает степени окисления -4 . Карбиды по характеру химической связи делят на три группы, как и гидриды: солеподобные (ионно-ковалентные), ковалентные и металлоподобные.

К солеподобным карбидам относят соединения активных металлов (Be_2C , Al_4C_3 , Mg_2C_3 , CaC_2 и др.). При взаимодействии с водой такие карбиды разлагаются с образованием соответствующих углеводородов:



Простейшим ковалентным карбидом можно считать метан CH_4 , молекулы которого имеют тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация). Метан — родоначальник большой группы соединений, называемых углеводородами. Они изучаются в курсе органической химии.

Кремний и бор образуют с углеродом ковалентные полимерные карбиды SiC и B_4C . Они обладают высокой твердостью и химически инертны.

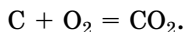
Металлоподобные карбиды образуют переходные металлы. Это фазы внедрения, в которых атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в плотно упакованных кристаллических решетках металлов. Такие соединения обычно отличаются очень большой твердостью, высокими температурами плавления, большой химической стойкостью. Многие из них имеют переменный состав.

При взаимодействии кремния с металлами ($t = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$) образуются силициды (Ca_2Si , Mg_2Si , BaSi_4 , Cr_3Si , CrSi_2 и др.). Большинство силицидов имеет сложный состав, не отвечающий целочисленным степеням окисления элементов. Силициды не характерны для элементов I A подгруппы (за исключением лития). Во многом они похожи на карбиды, но есть и отличия.

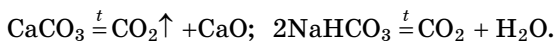
Германий, олово и свинец с некоторыми металлами также образуют подобные соединения. Их называют, соответственно, германидами, станныдами и плюмбидами. Склонность к образованию металлических соединений в ряду Si-Ge-Sn-Pb усиливается. Например, германий и его аналоги образуют с магнием соединения состава $\text{Mg}_2\text{Э}$. Для олова и свинца наиболее типичны соединения с s-элементами, например, Na_2Sn , NaSn и др.

Соединения углерода (IV), кремния (IV), германия (IV), олова (IV) и свинца (IV).

Оксиды. CO_2 имеет линейную структуру (sp -гибридизация центрального атома углерода). Его получают при полном сгорании углерода:



В промышленности CO_2 (углекислый газ) получают при нагревании CaCO_3 или NaHCO_3 :

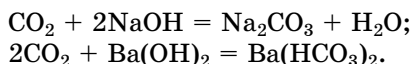


В лабораторных условиях его получают по реакции

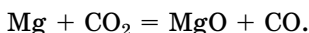


При обычных условиях CO_2 — бесцветный газ, тяжелее воздуха, без запаха, не поддерживает горение и дыхание. Под давлением 60 атм CO_2 сгущается в бесцветную жидкость, которая при сильном охлаждении застывает в белую снегоподобную массу. Эта спрессованная масса испаряется очень медленно, сильно по-

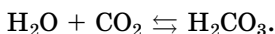
нижая температуру окружающей среды. Ее применяют в качестве «сухого льда». CO_2 , являясь кислотным оксидом, взаимодействует с гидроксидами активных металлов с образованием средних или кислых солей:



По своим химическим свойствам CO_2 является окислителем. При высоких температурах взаимодействует с веществами, образующими оксиды, теплота образования которых больше, чем теплота образования CO_2 , например:



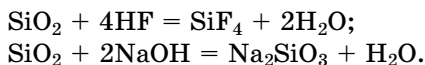
Оксид углерода (IV) умеренно растворяется в воде (0,03 моль/дм³ при 25°C), частично с ней взаимодействуя:



Равновесие смещено влево, поэтому большая часть CO_2 находится в виде гидрата $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а не H_2CO_3 .

Оксид кремния (IV) — полимерное соединение, имеет несколько модификаций. Обычной формой SiO_2 является низкотемпературная модификация.

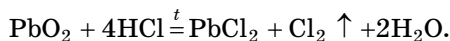
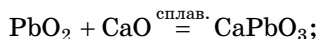
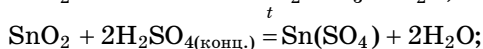
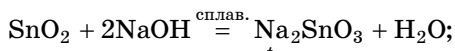
SiO_2 — кислотный оксид, практически нерастворим в воде, обладает большой твердостью, тугоплавок, химически стоек. На него действуют лишь фтор, плавиковая кислота и растворы щелочей:



Диоксид кремния легко переходит в стеклообразное состояние (кварцевое стекло). Кварцевое стекло хрупко, химически и термически довольно стойко.

GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 — твердые кристаллические вещества, практически нерастворимы в воде, химически малоактивны. GeO_2 и SnO_2 образуются при прокаливании Ge и Sn на воздухе. PbO_2 при прокаливании разлагается и поэтому его получают косвенным путем. Подобно SiO_2 , диоксид германия легко переходит в стеклообразное состояние. Добавка GeO_2 к кварцевому стеклу увеличивает его прозрачность.

В ряду GeO_2 – SnO_2 – PbO_2 устойчивость уменьшается, основные свойства увеличиваются. У оксида германия (IV) преобладают кислотные свойства, SnO_2 и PbO_2 — амфотерны:



Гидроксиды. Угольная кислота H_2CO_3 существует только в растворе. Относится к слабым кислотам ($K_{\text{д},1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{д},2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$). Как двухосновная кислота образует средние и кислые соли. Первые называются карбонатами (Na_2CO_3 , CaCO_3), вторые — гидрокарбонатами (NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$).

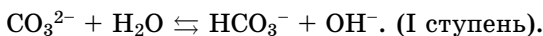
Отвечающая SiO_2 кремниевая кислота не имеет определенного состава. Обычно состав кремниевых кислот записывают в виде $x\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Выделены метакремниевая H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ортокремниевая H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и дикремниевая $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) кислоты.

Кремниевые кислоты — плохо растворимые вещества, более слабые электролиты по сравнению с H_2CO_3 .

Ge, Sn и Pb образуют плохо растворимые в воде амфотерные гидроксиды состава $\text{Э}(\text{OH})_4$. Выделить их в индивидуальном состоянии довольно трудно. При этом обычно образуются коллоидные растворы кислот различного состава, превращающиеся в белые студенистые осадки с переменным или неопределенным составом ($x\text{ЭO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) кислоты.

В ряду $\text{Ge}(\text{OH})_4$ – $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – $\text{Pb}(\text{OH})_4$ способность к диссоциации по типу кислоты падает слева направо. При растворении гидроксидов в щелочах образуются гидроксосоединения $\text{Me}_2[\text{Э}(\text{OH})_6]$, например: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

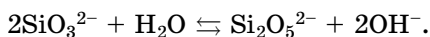
Соли. Все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде. Большинство карбонатов, наоборот, нерастворимы. Растворимые в воде карбонаты щелочных металлов и аммония подвергаются значительному гидролизу:



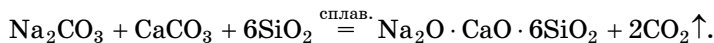
Полному гидролизу подвергаются карбонаты Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и др. Из-за этого их нельзя выделить из водных растворов.

Практически важными являются Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташ), CaCO_3 (мел, известняк, мрамор), NaHCO_3 (питьевая сода).

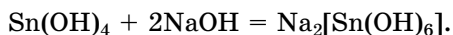
Соли кремниевых кислот — силикаты. В воде растворяются только силикаты щелочных металлов. Растворимые силикаты гидролизуются:



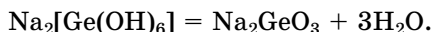
Концентрированные водные растворы силикатов Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 называют *жидким стеклом*. При нагревании смесей различных силикатов с диоксидом кремния получают аморфные сплавы, называемые *стеклами*. Обычное оконное стекло имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Его получают по реакции



Гидроксогерманаты (IV), гидроксостаннаты (IV) и гидроксоплюмбаты (IV), могут быть получены действием щелочей на свежеприготовленные гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_4$, например:

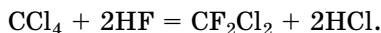


Таким образом, гексагидроксоли отвечают соответствующим гексагидроксокислотам $\text{H}_2[\text{Э}(\text{OH})_6]$. Эти соли обладают основными свойствами. Они при нагревании до 150°C теряют воду, переходя в безводные соли, например:



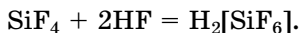
Галогениды и сульфиды. Все элементы в этой степени окисления образуют галогениды ЭГ_4 и сульфиды ЭС_2 .

Из таких соединений углерода самое большое значение имеют CCl_4 и CS_2 . CCl_4 — бесцветная, токсичная жидкость. В обычных условиях CCl_4 химически инертен. Его применяют как негорючий растворитель, а также для получения фреона CF_2Cl_2 :



CS_2 (сероуглерод) — бесцветное, летучее, реакционноспособное вещество. В практике также используется как органический растворитель. Пары сероуглерода ядовиты.

Наиболее прочным галогенидом кремния является SiF_4 . При взаимодействии SiF_4 с HF образуется гексафторокремниевая кислота:



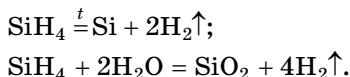
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ близка по силе к H_2SO_4 . Фторосиликаты используют как ядохимикаты (инсектициды).

Практически важным галогенидом кремния является SiCl_4 . Он используется для получения кремнийорганических соединений.

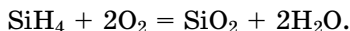
Устойчивость ЭГ_4 и ЭС_2 при движении от углерода к свинцу уменьшается.

Гидриды. Такие соединения образуют Si, Ge, Sn и Pb. По составу и физическим свойствам они похожи на соответствующие углеводороды, но менее устойчивы и химически более реакционны.

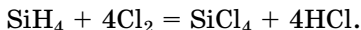
Соединения кремния с водородом (*силаны*) образуют гомологический ряд общей формулы $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Их устойчивость уменьшается по мере увеличения числа атомов кремния в молекуле. При нагревании и под действием воды происходит их разложение:



Силаны могут самопроизвольно возгораться на воздухе:



С галогенами силаны взаимодействуют со взрывом:



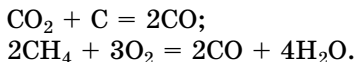
Гидриды элементов Ge, Sn и Pb немногочисленны и малоустойчивы. В ряду $\text{SiH}_4\text{--GeH}_4\text{--SnH}_4\text{--PbH}_4$ устойчивость соединений понижается. Это связано с уменьшением в ряду Si–Ge–Sn–Pb прочности связи Э–Э и Э–H.

Соединения углерода (II), кремния (II), германия (II), олова (II) и свинца (II). Устойчивость соединений элементов в степени окисления +2 в ряду C–Si–Ge–Sn–Pb увеличивается. Эта степень окисления наиболее характерна для свинца и проявляется в его разнообразных соединениях.

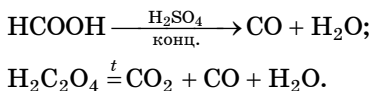
Производные элементов C (II), Ge (II), Sn (II) в этой степени окисления — сильные восстановители.

Оксиды. CO (угарный газ) — газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде, инертен в химическом отношении. Ядовит. Является несолеобразующим оксидом.

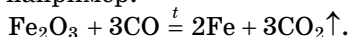
В промышленности CO получают восстановлением CO_2 углем или окислением метана:



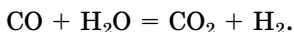
В лаборатории CO получают разложением щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при нагревании или обезвоживанием муравьиной кислоты:



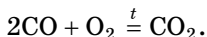
При нагревании проявляет восстановительные свойства, что широко используется в металлургии для восстановления металлов из их оксидов, например:



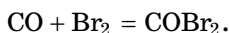
При взаимодействии с парами воды образует CO_2 и H_2 :



При нагревании на воздухе до 700°C CO окисляется до CO_2 :



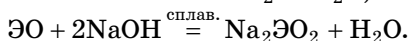
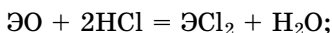
Взаимодействует с галогенами:



CO может выступать в качестве лигандов при образовании комплексных соединений d -элементов. Эти соединения называются карбонилами. Химические связи в них образуются, в основном, по донорно-акцепторному механизму за счет свободных орбиталей d -элемента и электронной пары молекулы CO. Такие соединения, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и другие, являются диамагнитными веществами, характеризующимися обычно невысокой прочностью. *Как и оксид углерода (II), карбонилы металлов токсичны.*

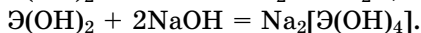
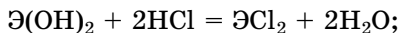
Оксид состава ЭО для кремния не характерен.

GeO , SnO и PbO — твердые, малорастворимые вещества, обладающие амфотерными свойствами. Они взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами:



У PbO преобладают основные свойства, а у GeO — кислотные свойства.

Гидроксиды. Элементы Ge, Sn и Pb образуют малорастворимые гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$. Они амфотерны и взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами:



У $\text{Ge}(\text{OH})_2$ преобладают кислотные свойства, у $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — основные свойства.

Гидратная форма $\text{Э}(\text{OH})_2$ является простейшей. В действительности их состав выражается общей формулой $x\text{ЭO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Соли. Гидроксосоли Ge (II), Sn (II) и Pb (II), отвечающие соответствующим гидроксокислотам, называют соответственно гидроксогерманатами (II), гидроксоостаннатами (II) и гидроксоплюмбатами (II). В растворах они существуют лишь при избытке

щелочи. В кристаллическом состоянии выделены соли, отвечающие формулам $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$, $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_3]$.

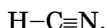
Элементы Ge (II), Sn (II), Pb (II) образуют соли с галогенами — ЭГ_2 , серой — ЭС .

Соли кислородсодержащих кислот характерны лишь для Pb (II). Как правило, они нерастворимы в воде. Растворимы только $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Их водные растворы имеют щелочную реакцию в результате протекающего гидролиза:



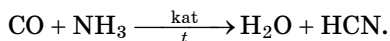
Все соединения свинца (II), в особенности растворимые, ядовиты. Свинец и его соединения способны проникать в организм и накапливаться в нем. Это связано с тем, что ионы Pb^{2+} являются сильными комплексообразователями по сравнению с катионами остальных элементов IV А подгруппы. Они образуют прочные комплексы с биолигандами (блокируют активные группы белков, вытесняют естественные ионы других металлов и т. д.).

В заключение рассмотрим еще одно производное углерода (II) — цианид водорода HCN. Его молекула имеет линейную структуру



Это бесцветная, легколетучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 26^\circ\text{C}$), смешивается с водой в любых соотношениях. Водный раствор — очень слабая кислота ($K_{\text{д}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$), называемая циановодородной (синильной). HCN — *сильнейший неорганический яд*.

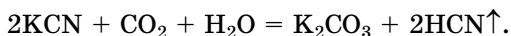
HCN можно получить по реакции



Соли HCN называются цианидами. Цианиды щелочных и щелочно-земельных металлов растворимы в воде. Из-за гидролиза пахнут синильной кислотой (запах горького миндаля).

CN^- является хорошим лигандом и участвует в образовании большого числа комплексных соединений. Важнейшими из них являются $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Цианиды — непрочные соединения, при длительном воздействии воздуха они разлагаются:



Круговорот углерода в природе. Главную роль в круговороте углерода играет оксид углерода (IV), входящий в состав атмосферы Земли. Из воздуха CO_2 в значительных количествах поглощается наземными растениями и растительным планктоном Миро-

вого океана. Этот процесс поглощения CO_2 протекает на свету (фотосинтез). В результате из CO_2 и H_2O образуются сложные органические вещества и выделяется свободный кислород.

Из растений, служащих пищей животным и людям, углерод переходит в организмы последних. Деятельность животных и человека ведет к тому, что основная часть образовавшихся органических соединений вновь окисляется (при их дыхании) с образованием кислорода и воды.

На баланс углерода в природе также оказывают значительное влияние процессы растворения CO_2 в воде океана и обратного его выделения в атмосферу.

Отметим, что существуют процессы геологического характера, ведущие к выводу части CO_2 и органического вещества из указанного выше круговорота. При этом происходит образование карбонатных минералов (из CO_2), каменного угля, нефти, природного газа (из животных остатков). Регенерация CO_2 происходит за счет вулканической переработки карбонатов. Горючие ископаемые используются в качестве топлива, при этом CO_2 снова переходит в атмосферу.

Все эти многообразные процессы обеспечивают постоянный круговорот углерода в природе.

Применение. Углерод в составе каменного угля, нефти, природного газа (в основном CH_4) широко используется как топливо. На продуктах переработки этих веществ базируется технология неорганических и органических веществ. В металлургии углерод используют как восстановитель, он входит в состав многих металлических сплавов.

Большое применение находят углеграфитовые материалы (графитовые электроды, плавильные тигли, плитки для облицовки электролитических ванн и т. д.) Графитовое волокно, соединенное с полимером, образуют *композиционный материал* (плотность $\approx 2 \text{ г/см}^3$), по прочности значительно превосходящий сталь. Из этих материалов в последнее время изготавливают детали самолетов, ракет и автомобилей.

Активный уголь используют в качестве адсорбентов. Технический углерод (сажу) применяют в производстве резиновых изделий (наполнитель).

Технические алмазы используются как абразивный материал.

Среди соединений, находящихся широкое распространение, — карбонаты (Na_2CO_3 , CaCO_3), твердый CO_2 (хладагент), мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (удобрение), CS_2 и CCl_4 (растворители), CaC_2 (сырье для получения ацетилена).

Кристаллический, особо чистый кремний применяют для изготовления полупроводниковых устройств.

Соединения кремния используются для получения кварцевого стекла, уникальных по свойствам материалов — сплавов, обладающих высокой механической прочностью и химической стойкостью, и кремнийорганических соединений (имеющих связи Si—C). Из природных алюмосиликатов производят цемент, керамику, огнеупорные материалы, кирпич, фаянс и другие изделия.

Германий широко используется как полупроводник.

Около половины производимого олова в настоящее время идет на изготовление жести для производства различной упаковочной тары. Оно используется при производстве различных сплавов (бронза, различные припои).

Свинец используют как кислотоупорное покрытие в химических аппаратах, для изготовления защитных оболочек электрических кабелей, в свинцовых аккумуляторах.

Соединения SnO_2 , Pb_3O_4 , PbCrO_4 находят применение в качестве пигментов (наполнителей) различных красок.

Биологическая роль элементов IV А подгруппы различна. Макроэлемент углерод играет основополагающую роль в жизнедеятельности организмов, микроэлемент кремний является жизненно необходимым, микроэлемент германий, возможно, выполняет некоторую физиологическую роль в организме. Олово и, особенно, свинец — токсичны и являются примесными элементами. Следует отметить, что токсичность соединений элементов IV А подгруппы с ростом атомной массы элемента возрастает.

16.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ V А ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. В V А подгруппу входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Последние три элемента объединяют в подгруппу мышьяка (арсениды).

Строение внешнего электронного слоя атомов V А подгруппы: ns^2np^3 , в возбужденном состоянии: $ns^1np^3nd^1$ (за исключением атома азота, не имеющего nd -подуровня).

В соединениях элементы этой подгруппы проявляют следующие степени окисления: $-3, +1, +2, +3, +4, +5$. Для азота наиболее характерны степени окисления: $-3, +2, +3, +5$. Для фосфора наиболее характерна степень окисления $+5$, реже он имеет в соединениях степени окисления -3 и $+3$. Степени окисления

Т а б л и ц а 18

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов V A подгруппы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Радиус атома, пм	71	130	148	161	182
Энергия ионизации $\Xi \rightarrow \Xi^+ + \bar{e}$, эВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,30
Относительная электроотрицательность	3,0	2,2	2,1	2,05	2,10
Плотность, г/см ³	0,81**	1,83*	5,72	6,68	9,80
Температура плавления, °C	–210,0	44,1*	суб.***	630,5	271,3
Температура кипения, °C	–195,8	257	суб.***	1634	1550
Стандартный электродный потенциал процесса $\Xi^{3+} + 3\bar{e} = \Xi^0$, В	—	—	+0,30	+0,21	+0,32

* Белый фосфор. ** Жидкий при –196°C. *** Сублимируется, т. е. испаряется без перехода в жидкое состояние.

мышьяка, сурьмы и висмута: –3, +3, +5. Для висмута более характерна степень окисления +3.

Радиусы атомов в подгруппе от азота к висмуту закономерно увеличиваются, энергия ионизации и относительная электроотрицательность уменьшаются (табл. 18). Этим обусловлено ослабление неметаллических свойств в ряду N–P–As–Sb–Bi. Азот и фосфор — типичные неметаллы. Мышьяк амфотерен, причем неметаллические свойства выражены сильнее, чем металлические. Сурьма также амфотерна, но металлические и неметаллические свойства уже выражены примерно одинаково. Для висмута характерно преобладание металлических свойств.

Для элементов этой подгруппы известно довольно много комплексных соединений. При образовании комплексных соединений элементы V A подгруппы и их соединения могут быть как лигандами, так и комплексообразователями. Для азота координационное число равно 4 (sp^3 -гибридизация), для фосфора, наряду с координационным числом 4, характерны координационные числа 6 (sp^3d^2) и 5 (sp^3d). Для мышьяка, сурьмы и висмута характерны координационные числа 5 и 6.

Нахождение в природе. Содержание азота в земной коре — $4 \cdot 10^{-2}\%$, фосфора — $9,3 \cdot 10^{-2}\%$, мышьяка — $5,0 \cdot 10^{-4}\%$, сурьмы — $5,0 \cdot 10^{-5}\%$, висмута — $2,0 \cdot 10^{-5}\%$.

Основная масса азота сосредоточена в атмосфере. Воздух содержит 78% (об.) азота. В земной коре азот встречается в виде NaNO_3 и KNO_3 . Азот входит в состав белковых тел всех растительных и животных организмов.

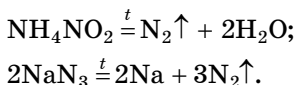
Важнейшими минералами фосфора являются фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}\Gamma_2$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$).

Основной минерал мышьяка FeAsS (арсенопирит). Сурьма и висмут встречаются в свободном состоянии, но чаще — в виде сульфидов (Sb_2S_3 , Bi_2S_3). Характерным минералом висмута является также Bi_2O_3 .

С биологической точки зрения азот и фосфор — органогены. По содержанию в организме (3,1% и 0,95%) они относятся к макроэлементам. Мышьяк, сурьма и висмут — микроэлементы.

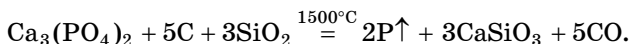
В организме человека азот находится в биомолекулах (аминах, амидах, аминокислотах) в степени окисления -3 , фосфор — в виде солей и сложных эфиров ортофосфорной кислоты и полифосфорных кислот в степени окисления $+5$.

Получение. В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. В лаборатории можно получить азот разложением некоторых соединений, например, нитрита аммония NH_4NO_2 или азиды натрия NaN_3 при нагревании:

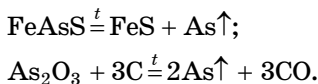


В последнем случае получается особо чистый азот.

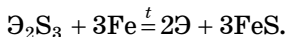
Фосфор получают при нагревании фосфата кальция с углеродом (коксом) и оксидом кремния (песком):



Мышьяк получают термическим разложением арсенопирита или восстановлением его оксида:



Сурьму и висмут получают сплавлением их сульфидов с железом:



Простые вещества. При обычных условиях все элементы (кроме азота) — твердые вещества. Азот — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, состоящий из молекул N_2 . Эти молекулы являются наиболее прочными среди всех известных гомоядерных двухатомных молекул. Азот имеет очень низкие температуры кипения и плавления (см. табл. 18), плохо растворим в воде, диэлектрик.

Фосфор, мышьяк и сурьма имеют ряд аллотропных модификаций. Устойчивость неметаллических модификаций от фосфора к висмуту падает, а металлических — растет.

Наиболее известны три модификации фосфора: белый, красный и черный. Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, состоящую из тетраэдрических молекул P_4 . Это бесцветное, мягкое, летучее и химически активное вещество. *Чрезвычайно ядовито.*

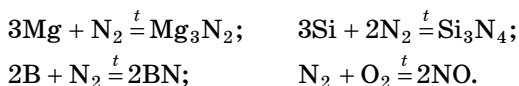
Красный фосфор — темно-красное, кристаллическое, малолетучее вещество. Его получают из белого фосфора при нагревании без доступа воздуха. Не ядовит.

Наиболее устойчивой формой фосфора является черный фосфор. Он образуется из белого фосфора при длительном нагревании ($t = 400^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора. Это графитоподобный полупроводник, довольно тугоплавок, практически негорюч.

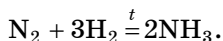
Из аллотропных модификаций мышьяка и сурьмы наиболее устойчивы металлические формы. Это хрупкие вещества серого и серебристо-белого цвета, по внешнему виду похожие на металл.

Висмут — металл серебристо-белого цвета, менее хрупок, чем сурьма. Его плотность в жидком состоянии больше, чем в твердом.

Химические свойства. В обычных условиях азот взаимодействует лишь с литием, с образованием Li_3N . Малая активность азота объясняется прочностью его молекул. При нагревании азот обычно выступает как окислитель и лишь при взаимодействии с фтором и кислородом как восстановитель, например:

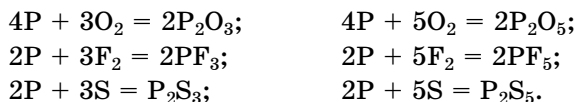


С водородом азот вступает во взаимодействие при высоких температурах (3000°C) и давлении в присутствии катализатора:

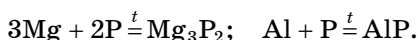


С галогенами и серой азот непосредственно не реагирует.

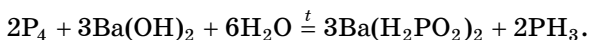
Фосфор проявляет восстановительные и окислительные свойства, причем первые для него более характерны. Он легко окисляется кислородом, галогенами, серой и др. При недостатке окислителя обычно образуются соединения фосфора (III), при избытке — соединения фосфора (V), например:



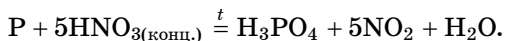
Окислительная активность фосфора проявляется при взаимодействии с металлами:



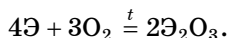
С водородом фосфор практически не взаимодействует. PH_3 получают косвенным путем, например при диспропорционировании фосфора в щелочной среде при нагревании:



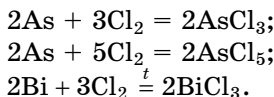
Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании переводят фосфор в ортофосфорную кислоту, например:



Чистые мышьяк, сурьма и висмут в металлической модификации по отношению к кислороду воздуха ведут себя по-разному. Сурьма и висмут в сухом воздухе практически не окисляются, а мышьяк образует с кислородом воздуха As_2O_3 , который не пассивирует поверхность мышьяка, и последний может окислиться полностью. При нагревании на воздухе все три вещества сгорают с образованием оксидов E_2O_3 :



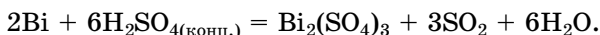
При комнатной температуре As и Sb непосредственно взаимодействуют с галогенами, а висмут реагирует с ними лишь при нагревании. При этом мышьяк и сурьма образуют два ряда галогенидов: EG_3 и EG_5 , а для висмута характерны низшие галогениды BiG_3 , например:



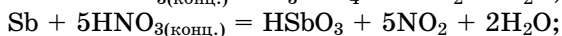
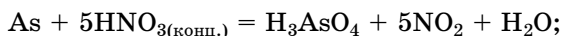
При нагревании As, Sb и Bi реагируют с серой, образуя при этом сульфиды E_2S_3 .

Так же, как и фосфор, они не взаимодействуют с водородом.

В ряду стандартных электродных потенциалов все три элемента стоят правее водорода и поэтому не могут взаимодействовать с кислотами, не являющимися окислителями. Эти металлы растворяются в кислотах, являющихся окислителями, например:



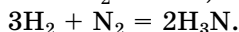
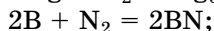
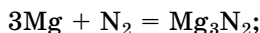
По отношению к азотной кислоте эти элементы ведут себя по-разному. Так, мышьяк при взаимодействии с азотной кислотой образует ортомышьяковую кислоту, сурьма — метасурьмяную кислоту, а висмут — нитрат висмута (III) (т. е. ведет себя как металл):



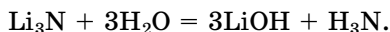
Со щелочами мышьяк, сурьма и висмут не взаимодействуют.

Соединения азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута (–III).

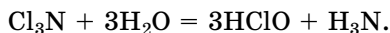
Азот при сильном нагревании окисляет многие металлы и неметаллы, образуя при этом нитриды, например:



Основные нитриды s-элементов — кристаллические, химически активные вещества, легко разлагаются водой, образуя щелочь и аммиак:

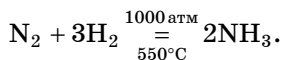


Нитриды галогенов по химической природе кислотные соединения, также разлагаются водой:



Из нитридов наибольшее практическое значение имеет нитрид водорода H_3N . Его чаще называют «аммиак» и записывают так: NH_3 . Это бесцветный газ с резким запахом. При вдыхании аммиак оказывает возбуждающее влияние на дыхательный центр. Большие дозы приводят к удушью.

В промышленности аммиак получают при непосредственном взаимодействии азота с водородом:

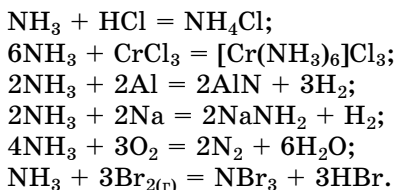


В лабораторных условиях его получают при действии щелочей на соли аммония.

В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Из четырех sp^3 -гибридных орбиталей азота

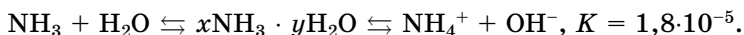
три участвуют в образовании трех σ -связей N—H, а четвертую орбиталь занимает неподеленная пара электронов. Присутствие этой пары электронов определяет способность атома азота в аммиаке к образованию связей с другими атомами по донорно-акцепторному механизму. Молекула NH_3 обладает значительной полярностью. Наличие водородной связи между молекулами определяет довольно высокие температуры плавления и кипения аммиака ($-77,8^\circ\text{C}$, $-33,4^\circ\text{C}$). Он характеризуется большой энтальпией испарения и легко сжижается. На этом основано его применение в холодильных машинах.

Для аммиака характерны реакции трех типов — присоединения, замещения и окисления, например:



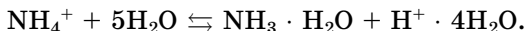
Наиболее легко аммиак вступает в реакции присоединения.

Аммиак очень хорошо растворим в воде: в одном объеме H_2O при 25°C растворяется около 700 объемов аммиака. При этом происходит частичное химическое взаимодействие, приводящее к установлению в водном растворе равновесия:

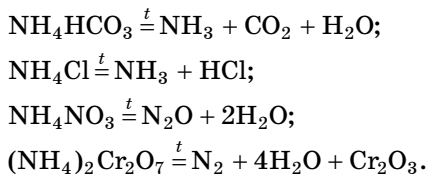


Из значения константы видно, что реакция протекает в незначительной степени. В растворе, в основном, существуют молекулы NH_3 , связанные водородной связью с молекулами H_2O .

Ион NH_4^+ (аммоний) образует ряд солей. Соли аммония в воде, как правило, хорошо растворимы и подвергаются гидролизу:



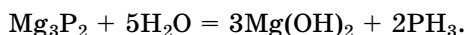
Все соли аммония при нагревании разлагаются либо с выделением аммиака, либо с выделением продуктов его окисления (если кислота — окислитель). Например:



Важнейшими производными аммиака являются NH_4Cl (напатырь), NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (удобрения).

Фосфор при нагревании окисляет почти все металлы, образуя фосфиды. *s*-элементы образуют фосфиды солеподобного типа $\text{Э}_3\text{P}_4$ и $\text{Э}_3\text{P}_2$, а *d*-элементы — металлического типа.

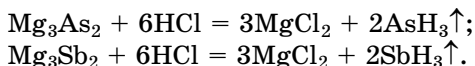
Солеподобные фосфиды легко разлагаются водой:



Фосфид водорода PH_3 (фосфин) получают косвенным путем, так как фосфор с водородом практически не взаимодействует. Его получают при гидролизе некоторых фосфидов, а также при диспропорционировании фосфора в щелочной среде при нагревании. Фосфин — чрезвычайно ядовитый газ с неприятным запахом. Фосфин и его производные — сильные восстановители.

Соединения мышьяка, сурьмы и висмута с металлами, аналогичные фосфидам, малохарактерны. Солеподобные соединения получены лишь для *s*-элементов ($\text{K}_3\text{Э}$, $\text{Ca}_3\text{Э}_2$, $\text{Mg}_3\text{Э}_2$ и др.). Их называют арсенидами, стибидами и висмутидами. В большинстве других случаев при взаимодействии металлов с As, Sb и особенно с Bi, образуются соединения металлического типа.

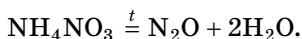
Так же, как и фосфор, они не взаимодействуют с водородом. Их соединения с водородом получают косвенным путем:



В обычных условиях арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 — газообразные вещества с резким запахом, очень токсичны.

Ослабление неметаллических свойств в ряду N-P-As-Sb-Bi проявляется в их соединениях с водородом. При переходе от азота к висмуту полярность и электронно-донорные свойства в соединениях ЭH_3 уменьшаются, а восстановительные — усиливаются. Устойчивость соединений с водородом в этом ряду также падает. Для них, в отличие от NH_3 , реакции присоединения вообще не характерны. *Они являются сильнейшими восстановителями.*

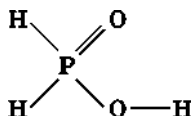
Соединения азота (I) и фосфора (I). Соединения со степенью окисления элемента +1 известны для азота и фосфора. Так, азот образует оксид N_2O , имеющий линейную структуру ($\text{N}=\text{N}=\text{O}$). Его получают при разложении нитрата аммония:



N_2O — несолеобразующий оксид, представляет собой бесцветный инертный газ со слабым сладковатым запахом, хорошо

растворим в воде. При обычной температуре не реагирует даже с галогенами. В настоящее время его в смеси с кислородом используют для наркоза. При малых концентрациях N_2O вызывает чувство опьянения, отсюда и название — «веселящий газ».

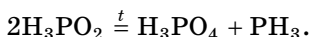
Фосфор в этой степени окисления образует фосфорноватистую кислоту H_3PO_2 , которая содержит два атома водорода, непосредственно связанных с атомом фосфора:



Поэтому она является одноосновной кислотой. Получают H_3PO_2 действием H_2SO_4 на гипохосфит $Ba(HPO_2)_2$. Все соли фосфорноватистой кислоты хорошо растворимы в воде.

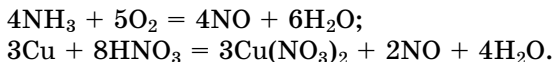
Производные этой кислоты — сильнейшие восстановители.

Если нагреть кристаллическую H_3PO_2 , то происходит реакция диспропорционирования

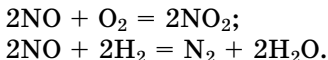


Соединения азота (II). Соединения со степенью окисления элемента +2 известны только для азота. Он образует оксид NO . Это несолеобразующий оксид, представляет собой бесцветный газ, плохо растворимый в воде.

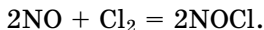
В промышленности его получают при каталитическом окислении аммиака, в лаборатории — действием азотной кислоты на медь:



Для NO характерна окислительно-восстановительная двойственность, например:



Также характерны реакции присоединения, в частности, NO легко присоединяет хлор:



Нитрозилхлорид $NOCl$ — непрочное вещество, разлагается на атомарный хлор и NO и поэтому является сильнейшим окислителем.

Соединения азота (III), фосфора (III), мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III).

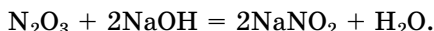
Оксиды. Азот в этой степени окисления образует N_2O_3 . Это неустойчивая жидкость голубого цвета. Молекула N_2O_3 диспропорционирует по реакции:



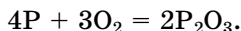
В лаборатории для получения N_2O_3 используют реакцию:



N_2O_3 — кислотный оксид и поэтому легко взаимодействует со щелочами с образованием солей азотистой кислоты — нитритов:



Оксид фосфора (III) P_2O_3 образуется при горении фосфора в условиях недостатка кислорода:

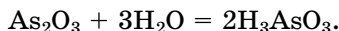


P_2O_3 — твердое летучее вещество, существует в виде полимеров. По своим химическим свойствам является кислотным оксидом. При взаимодействии с водой образует кислоту H_3PO_3 . P_2O_3 обладает восстановительными свойствами:

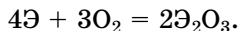


Мышьяк, сурьма и висмут образуют оксиды $Э_2O_3$. Кислотные свойства оксидов в ряду As—Sb—Bi уменьшаются. Так, у As_2O_3 преобладают кислотные свойства, у Sb_2O_3 — основные, а Bi_2O_3 обладает отчетливо выраженными основными свойствами.

$Э_2O_3$ — твердые вещества. В воде растворим только As_2O_3 :



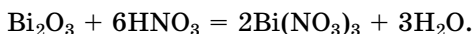
Все оксиды можно получить прямым взаимодействием простых веществ с кислородом:



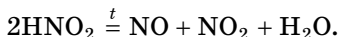
As_2O_3 и Sb_2O_3 взаимодействуют со щелочами:



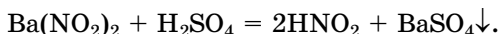
Bi_2O_3 со щелочами практически не реагирует, но легко взаимодействует с кислотами:



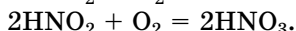
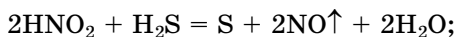
Гидроксиды. При растворении в воде N_2O_3 образует азотистую кислоту HNO_2 . Это слабая кислота, известна только в растворе. При нагревании или концентрировании раствора HNO_2 разлагается (диспропорционирует):



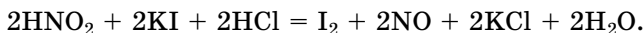
Азотистую кислоту обычно получают по реакции



Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:

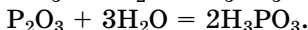
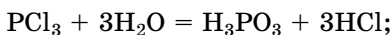


Характерной реакцией азотистой кислоты является:

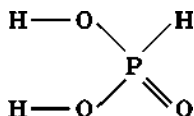


Эта реакция применяется для обнаружения NO_2^- (выделяющийся свободный иод окрашивает раствор).

Фосфористую кислоту H_3PO_3 обычно получают гидролизом PCl_3 или взаимодействием P_2O_3 с H_2O :

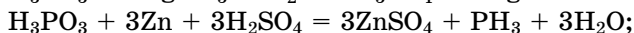
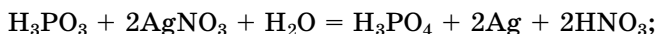


H_3PO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. В молекуле фосфористой кислоты один атом водорода связан непосредственно с атомом фосфора:



и поэтому она является двухосновной кислотой.

Фосфористая кислота обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами, способна также диспропорционировать:

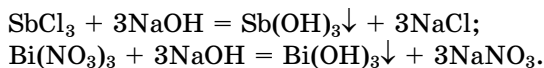


Мышьяк, сурьма и висмут образуют гидроксиды $E(OH)_3$. Это амфотерные соединения. У $As(OH)_3$ преобладают кислотные свой-

ства, а у $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — основные, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ нерастворимы в воде.

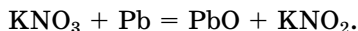
$\text{As}(\text{OH})_3$ может быть получен взаимодействием As_2O_3 с H_2O . В водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 (мышьяковистая).

Нерастворимые в воде $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ получают действием растворов щелочей на соответствующие соли:

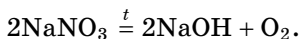


Для обоих элементов характерны продукты обезвоживания гидроксидов — SbOON и BiOON .

Соли. Нитриты — соли азотистой кислоты. Получают их при восстановлении нитратов, например:



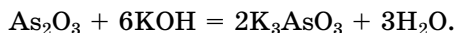
Это устойчивые соединения, хорошо растворимы в воде (исключение — AgNO_2). Широкое применение имеет нитрит натрия (в аналитической химии, медицине, производстве красителей). Его получают при прокаливании NaNO_3 :



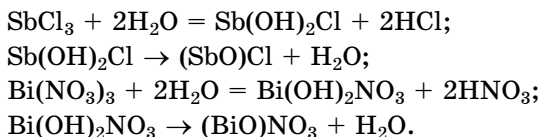
В реакциях нитриты проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства. Ион NO_2^- может быть лигандом при образовании комплексных соединений некоторыми комплексообразователями. Причем донором может выступать как атом азота, так и атом кислорода.

Фосфористая кислота, являясь двухосновной, дает два ряда солей — однозамещенные (NaH_2PO_3) и двухзамещенные (Na_2HPO_3). Соли называются фосфитами. Большинство фосфитов нерастворимы в воде (кроме фосфитов Na , K и Ca).

Соли мышьяковистой кислоты называются арсенитами. Их получают при действии щелочей на As_2O_3 :



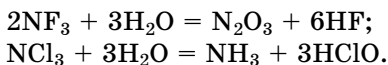
Соли сурьмы (III) и кислородсодержащих кислот практически неизвестны (кроме $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$). Важной солью Bi (III) является $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Соли сурьмы и висмута легко гидролизуются с образованием малорастворимых основных солей, которые, в свою очередь, обезвоживаются, переходя в нерастворимые оксогалогениды, например:



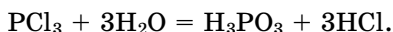
В ряду однотипных солей, образуемых элементами в степени окисления +3, восстановительные свойства от As к Bi уменьшаются.

Галогениды и сульфиды. Галогениды азота NG_3 в целом — непрочные соединения. NCl_3 и NI_3 легко взрываются. Достаточно прочен NF_3 .

Галогениды взаимодействуют с водой:



Важнейшим галогенидом фосфора (III) является хлорид — PCl_3 . Он хорошо поглощает воду из воздуха, при растворении в воде образует кислоту H_3PO_3 :



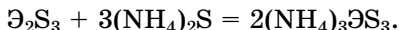
В ряду галогенидов PF_3 – PCl_3 – PBr_3 – PI_3 устойчивость молекул падает.

При взаимодействии фосфора и серы, в зависимости от соотношения количеств P и S, образуются сульфиды фосфора различного состава (P_2S_3 , P_4S_3 , P_4S_{10} и т. д.). Сульфид фосфора P_2S_3 по структуре аналогичен оксиду P_2O_3 .

Сульфиды фосфора (III) — желтые кристаллические, легко воспламеняющиеся вещества. Необратимо гидролизуются.

Галогениды мышьяка похожи на галогениды фосфора.

Сульфиды As_2S_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 окрашены, нерастворимы в воде. Сульфиды As (III) и Sb (III) легко растворяются в щелочах и в сульфиде аммония с образованием *тиосолей* (т. е. солей, в которых кислород заменен на серу), например:

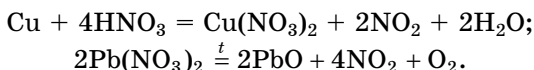


Bi_2O_3 с растворимыми сульфидами практически не взаимодействует.

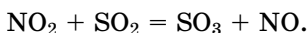
Соединения азота (IV). Соединения со степенью окисления элемента +4 известны только для азота. Оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ. При температурах ниже 25 К переходит в димер N_2O_4 . N_2O_4 — бесцветная жидкость. В интервале температур от 25 К до 413 К имеет место равновесие $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

Оксид азота (IV) токсичен.

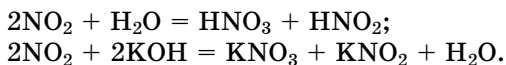
NO_2 можно получить при окислении большинства металлов концентрированной HNO_3 , а также при разложении нитратов тяжелых металлов, например:



Оксид азота (IV) — сильный окислитель:



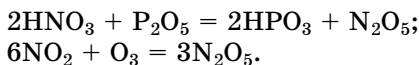
При растворении в воде NO_2 диспропорционирует, образуя азотную и азотистую кислоты, а при взаимодействии со щелочами соответственно образуются соли — нитраты и нитриты:



Соединения азота (V), фосфора (V), мышьяка (V), сурьмы (V) и висмута (V).

Оксиды. Оксид азота (V) — неустойчивое бесцветное твердое вещество, возгоняющееся при 33°C . Имеет молекулярную структуру только в газовой фазе. В твердой фазе образован ионами NO_2^+ и NO_3^- .

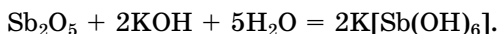
Получают N_2O_5 дегидратацией азотной кислоты с помощью P_2O_5 или окислением NO_2 озоном:



Оксид фосфора (V) — наиболее стабильный оксид фосфора. Как и P_2O_3 , представляет собой твердое летучее вещество, существующее в виде полимера. P_2O_5 получают при сжигании фосфора на воздухе или в кислороде. Полученный продукт имеет вид белой снегообразной массы, обычно состоящей из смеси разных форм P_2O_5 .

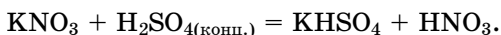
Оксид фосфора (V) очень активно поглощает воду. Его используют при осушении газов и жидкостей.

Мышьяк и сурьма в этой степени окисления образуют оксиды As_2O_5 . As_2O_5 — кислотный оксид, Sb_2O_5 — амфотерный. Оба оксида получают обезвоживанием соответствующих гидроксидов. Оксид висмута (V) неизвестен. As_2O_5 по структуре и свойствам напоминает P_2O_5 , довольно хорошо растворим в воде. Sb_2O_5 в воде растворим плохо, лучше растворяется в щелочных растворах:

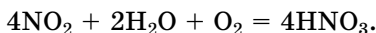
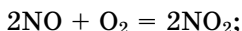
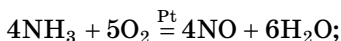


Гидроксиды. При взаимодействии N_2O_5 с водой образуется азотная кислота — один из важнейших продуктов современной химической промышленности. При обычных условиях HNO_3 — бесцветная жидкость, кипящая при $82,6^\circ C$, с резким запахом. С водой смешивается в любых соотношениях. Раствор HNO_3 — сильная кислота.

В лаборатории HNO_3 получают при действии на ее соли концентрированной серной кислоты:



В промышленности азотную кислоту получают из аммиака. Процесс получения состоит из трех стадий:

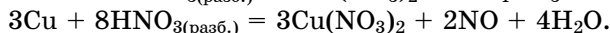
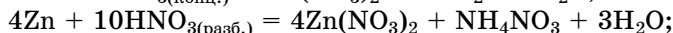
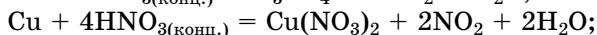
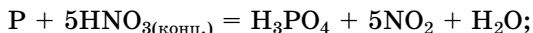


На свету и при нагревании HNO_3 разлагается по реакции:



Азотная кислота разрушает животные и растительные ткани, она очень сильный окислитель — окисляет почти все металлы и неметаллы. Степень ее восстановления существенно зависит от активности металла, концентрации HNO_3 и температуры. Очень разбавленная кислота в основном восстанавливается до NH_4NO_3 . С повышением концентрации становится более характерным образование NO , а концентрированная кислота восстанавливается до NO_2 .

Например:

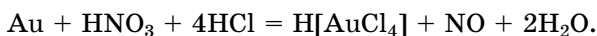


Концентрированная HNO_3 пассивирует Al , Cr , Fe , Co и Ni . Из металлов с HNO_3 не реагируют лишь Au , Pt , Ti , Ta , Ir , Rh .

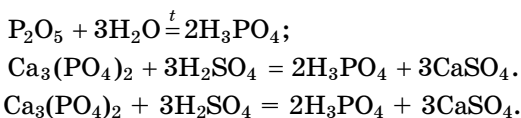
Смесь одного объема HNO_3 и трех объемов HCl называют *царской водкой*. Это еще более сильный, чем HNO_3 , окислитель. Окислительное действие «царской водки» обусловлено образующимся хлором:



«Царская водка» растворяет золото, платину и другие неактивные металлы, переводя их в комплексные хлориды:



Фосфорная кислота H_3PO_4 — белое кристаллическое, очень гигроскопичное вещество. Используется в виде 83–85%-ного раствора. В промышленности ее обычно получают по реакции



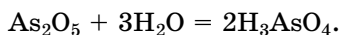
Это трехосновная кислота средней силы. В отличие от HNO_3 , фосфорная кислота не обладает окислительным действием.

При взаимодействии P_2O_5 с водой без нагревания образуется метафосфорная кислота HPO_3 .

Обезвоживание H_3PO_4 при 200–250°C приводит к образованию дифосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Дифосфорная кислота в свободном состоянии представляет собой твердое вещество. Это более сильная кислота, чем H_3PO_4 ($K_{\text{д}} = 3 \cdot 10^{-2}$).

Ионы PO_4^{3-} обладают способностью образовывать посредством кислородных мостиков полимерные ионы. Кислоты такого типа с открытой цепью называют *полифосфорными*.

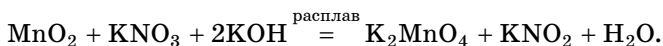
Мышьяковая кислота H_3AsO_4 образуется при растворении в воде As_2O_5 :



Это кислота средней силы ($K_{\text{д}} = 6 \cdot 10^{-3}$), хорошо растворима в воде.

При попытке получения сурьмяных кислот образуется осадок $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Кислородные кислоты Bi (V) также не выделены.

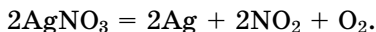
Соли. Соли азотной кислоты — нитраты — известны почти для всех металлов. Большинство из них бесцветны и хорошо растворимы в воде. Водные растворы нитратов при pH = 7 не обладают окислительными свойствами, но их расплавы — сильные окислители, например:



При нагревании нитраты разлагаются с выделением кислорода. Нитраты щелочных металлов при этом переходят в соответствующие нитриты:



Нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов правее меди, разлагаются с образованием металлов:



Нитраты остальных металлов разлагаются до оксидов:



Соли фосфорной кислоты — фосфаты и гидрофосфаты — бесцветные вещества. Дигидрофосфаты (NaH_2PO_4 и др.) растворимы в воде. Все остальные соли фосфорной кислоты, кроме фосфатов щелочных металлов, нерастворимы в воде.

Растворимые в воде фосфаты подвергаются гидролизу:

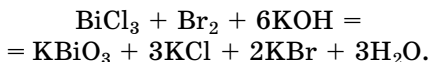


Средние фосфаты при гидролизе дают щелочную среду ($\text{pH} > 7$), гидрофосфаты — слабощелочную ($\text{pH} > 7$), дигидрофосфаты — кислую ($\text{pH} < 7$).

Соли мышьяковой кислоты H_3AsO_4 и сурьмяных кислот ($x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) — арсенаты и стибаты похожи на ортофосфаты.

Из растворов обычно выделяются арсенаты и гексагидроксостибаты — производные гексагидрокосурьмяной кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

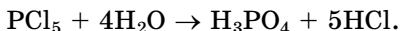
При действии сильных окислителей на производные Bi^{3+} можно получить производные $\text{Bi}(\text{V})$:



Подобно фосфатам, арсенаты, стибаты и висмутаты, как правило, трудно растворимы в воде.

Галогениды и сульфиды. Такие соединения известны для $\text{P}(\text{V})$, $\text{As}(\text{V})$, $\text{Sb}(\text{V})$ и $\text{Bi}(\text{V})$.

Пентагалогениды фосфора $\text{P}\Gamma_5$ образуются при прямом взаимодействии фосфора с избытком галогенов. Соединения $\text{P}\Gamma_5$ термически менее стойкие, чем $\text{P}\Gamma_3$, и токсичны. $\text{P}\Gamma_5$ имеют кислотный характер, их гидролиз необратим:

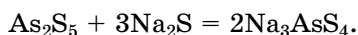


Сульфид P_2S_5 по структуре аналогичен оксиду P_2O_5 .

Мышьяк, сурьма и висмут, взаимодействуя непосредственно с галогенами, образуют галогениды $\text{Э}\Gamma_5$. Все галогениды мышьяка похожи на галогениды фосфора. Галогениды $\text{Sb}(\text{V})$ и $\text{Bi}(\text{V})$ имеют типично кислотный характер.

Сульфиды этих элементов As_2S_5 могут быть получены только косвенным путем. Их устойчивость резко падает в ряду As_2S_5 – Sb_2S_5 – Bi_2S_5 .

Пентасульфиды мышьяка и сурьмы — также типичные кислотные соединения. При взаимодействии с основными сульфидами образуют растворимые в воде тиосоли, например:



В заключение отметим, что в ряду As(V) – Sb(V) – Bi(V) стабильность соединений уменьшается, а окислительная активность сильно возрастает. Так, производные As(V) к типичным окислителям не относятся, а производные Bi(V) являются сильнейшими окислителями, причем не только в кислой, но и в щелочной среде.

Круговорот азота в природе. Напомним, что основная масса азота находится в атмосфере. Некоторые бактерии и цианобактерии, живущие на корнях бобовых растений, переводят часть азота воздуха в связанное состояние (в основном, в соли аммония). Некоторое количество атмосферного азота окисляется во время грозовых разрядов и поступает в почву с дождевой водой. Этим способом фиксируется свободного азота в десять раз меньше, чем с помощью бактерий. Таким образом, происходит насыщение почвы азотом.

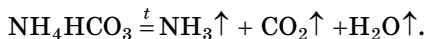
Растениям азот необходим для жизнедеятельности. Его они могут усваивать, в основном, в связанном состоянии в виде аммонийных солей или нитратов. Полученный из почвы азот растения включают в органические молекулы. По пищевым цепям азот, входящий в молекулы органических веществ, переходит к другим обитателям этой системы. Белки и иные органические молекулы в процессе дыхания расщепляются, образуя азот в виде иона аммония, который и поступает в окружающую среду. Бактерии могут переводить соединения аммония в нитраты, а затем преобразовывать в газообразный азот.

Обычно всех поступлений азота в почву недостаточно. В связи с этим возникает необходимость вносить в почву соединения азота в виде органических и минеральных удобрений.

Применение. Большая часть получаемого азота идет на синтез аммиака. Из него получают азотную кислоту и многие другие важные химические продукты, в частности азотные удобрения (соли аммония, нитраты, мочевины и др.).

Большинство взрывчатых веществ представляют собой азотсодержащие вещества или их смеси. Эти азотсодержащие неорганические соединения используют в ракетной технике как окислители или в качестве топлива.

Гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 используется в пищевой промышленности как химический разрыхлитель теста. Действие основано на его способности разлагаться при нагревании с выделением газов, которые придают тесту пористость:



Фосфор используют для получения H_3PO_4 , в органических синтезах, в производстве спичек. Фосфор входит в состав ряда металлических сплавов (фосфористый чугун, бронза и др.).

Большое количество соединений фосфора идет на производство удобрений. В качестве удобрений наиболее широко используют суперфосфат — смесь $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, двойной суперфосфат — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, аммофос — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Фосфаты или полифосфаты щелочных металлов входят в состав моющих средств. Полифосфаты используют для устранения жесткости воды (с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} образуются хелатные комплексы) и как ингибиторы коррозии.

Мышьяк, сурьма и висмут используются как добавки к сплавам. Соединения мышьяка применяются в качестве инсектицидов для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений.

Соединения мышьяка в относительно больших дозах очень ядовиты. Их токсичное действие обусловлено блокированием действия ферментов и других биологически активных веществ.

Физиологическая роль сурьмы подобна мышьяку.

16.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VI А ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Элементы кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po, входящие в VI А подгруппу периодической системы элементов Д. И. Менделеева, называют *халькогенами* (образующие руды, греч.). Полоний — радиоактивный металл.

Строение внешнего электронного слоя атомов VI А подгруппы: ns^2np^4 , в возбужденном состоянии $ns^1np^3nd^1$ и $ns^2np^3nd^1$. Последнее не относится к атому кислорода, не имеющему *nd*-подуровня. Поэтому кислород, как правило, образует только две связи с атомами других элементов. Атомы остальных халькогенов способны образовывать не только две, но также четыре и шесть таких связей.

В соединениях элементы этой подгруппы проявляют степени окисления: $-2, -1, +1, +2, +4, +6$. Устойчивой степенью окисления для кислорода является -2 , для остальных элементов этой

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
VI A подгруппы**

Свойство	O	S(ромб)	Se(гекс)	Te(гекс)	Po
Радиус атома, пм	66	104	117	137	146
Энергия ионизации, $\Theta \rightarrow \Theta^+ + \bar{e}$, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Относительная электроотрицательность	3,5	2,6	2,5	2,3	2,2
Плотность, г/см ³	1,27*	2,07	4,82	6,25	9,32
Температура плавления, °C	-218,8	112,8	221	450	254
Температура кипения, °C	-183,0	44	685,3	990	962
Стандартный электродный потенциал процесса $\Theta + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2\Theta$, В	1,23	0,17	-0,40	-0,72	—

* Для твердого кислорода.

подгруппы: -2, +2, +4, +6. Устойчивость высшей (+6) и низшей (-2) степеней окисления уменьшается в ряду S-Se-Te-Po.

В таблице 19 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ элементов VI A подгруппы.

В ряду O-S-Se-Te-Po увеличиваются радиусы атомов, и, соответственно, понижаются энергия ионизации и относительная электроотрицательность.

Окислительная активность нейтральных атомов с увеличением порядкового номера элементов в подгруппе понижается, а восстановительная активность отрицательных ионов увеличивается. Это приводит к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к полонию. Кислород, сера и селен — типичные неметаллы, у теллура появляются металлические свойства, а полоний — металл.

У халькогенов (особенно у серы) ярко проявляется способность к образованию соединений с цепочечным и циклическим строением ($-O-O^-$, $-S-S^-$ и др.).

Для элементов VI A подгруппы способность к комплексообразованию так же, как и для элементов V A подгруппы, выражена слабо.

С увеличением порядкового номера халькогенов возрастают характерные координационные числа. Так, для серы и селена наиболее характерны координационные числа 3 и 4, а для теллура — 6 и даже 8. Это связано с тем, что при переходе от серы к теллуру в образовании σ - и π -связей все большую роль начинают играть d - и даже f -орбитали.

Нахождение в природе. Содержание кислорода в земной коре — 47%, серы — $5 \cdot 10^{-2}\%$, селена — $8 \cdot 10^{-5}\%$, теллура — $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Кислород — самый распространенный элемент на Земле. Сера также довольно распространена. Селен и теллур — рассеянные элементы, а полоний — редкий.

Природными минералами, в состав которых входит кислород, являются вода, кварц, силикаты и алюмосиликаты. В свободном состоянии кислород находится в воздухе (23%).

Сера в больших количествах встречается в самородном состоянии. Важнейшими минералами, содержащими серу, являются сульфиды (ZnS , PbS , Cu_2S и др.) и сульфаты ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 и др.).

Основная масса Se и Te находится в виде примеси в самородной сере и сульфидных рудах. Известно и несколько минералов, но они редки и не имеют промышленного значения.

Полоний содержится в урановых и ториевых минералах как продукт распада радиоактивного ряда урана.

С биологической точки зрения кислород и сера являются органогенами.

По содержанию в организме человека кислород (62%) и сера (0,16%) относятся к макроэлементам. Они незаменимы и принадлежат к числу важнейших элементов, составляющих основу живых существ. Кислород и сера входят в состав многих биомолекул (белков, аминокислот, витаминов и др.).

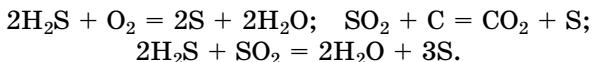
Селен и теллур по содержанию в организме относятся к микроэлементам.

В живых организмах кислород, сера и селен входят в состав биомолекул в степени окисления -2 .

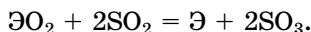
Получение. Кислород в промышленности получают фракционированной перегонкой (ректификацией) жидкого воздуха, а также как побочный продукт при электролизе воды. В лаборатории для его получения используют термическое разложение богатых кислородом соединений, например:



Серу в промышленности получают главным образом из самородной серы путем отделения ее от пустой породы и последующей очистки. Серу также можно получать из сероводорода, оксида серы (IV) или их смеси следующим образом:



Селен и теллур извлекают из отходов производства серной кислоты и из отходов, получаемых при электролитической очистке цветных металлов. Для этого их окисляют, например, с помощью MnO_2 , до SeO_2 и TeO_2 . Затем последние разделяют и восстанавливают диоксидом серы:



Свойства кислорода значительно отличаются от свойств его более тяжелых электронных аналогов. Кислород, как и водород, является эталоном, с которым обычно сравнивают свойства и химическое поведение других элементов. Поэтому имеет смысл рассмотреть свойства кислорода и его соединений отдельно.

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

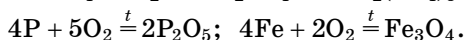
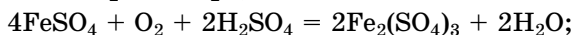
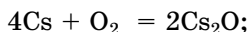
Простые вещества. Кислород образует два простых вещества: молекулярный кислород O_2 и озон O_3 . Наиболее устойчива двухатомная молекула O_2 .

Обычный кислород представляет собой бесцветный газ, конденсирующийся при охлаждении в голубую жидкость. Молекулы кислорода неполярны, имеют два неспаренных электрона на разрыхляющих молекулярных орбиталях. Поэтому O_2 является довольно сильным парамагнетиком — жидкий кислород притягивается магнитом. Другим следствием наличия неспаренных электронов является сравнительно высокая реакционная способность.

Растворимость в воде кислорода, как и других веществ с неполярными молекулами, незначительна. При комнатной температуре она составляет примерно 30 мл в 1 л воды.

Кислород по значению относительной электроотрицательности уступает только фтору и поэтому является сильным окислителем. Восстановительные свойства он проявляет только по отношению к фтору.

Кислород в роли окислителя образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона. Непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, кроме галогенов, благородных металлов и газов, образуя оксиды. Взаимодействию может препятствовать оксидная пленка на поверхности окисляемого вещества. Скорость взаимодействия кислорода как с простыми, так и со сложными веществами зависит от природы вещества и от температуры. Приведем несколько примеров:



Активный металл цезий самовозгорается в кислороде воздуха, вторая реакция медленно протекает в подкисленном водном растворе FeSO_4 при нахождении его на воздухе. Две последние реакции соответствуют горению фосфора и железа при нагревании.

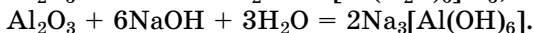
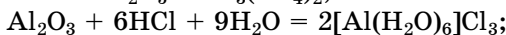
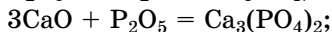
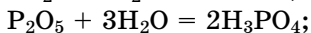
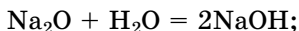
Фторид кислорода (II) OF_2 получают косвенным путем при быстром пропускании фтора через 2%-ный раствор щелочи:



Соединения кислорода (–II). Бинарные соединения кислорода, в которых он имеет степень окисления –2, называются оксидами. В соответствии с изменением структуры электронных оболочек атома, характер химической связи и свойства оксидов в периодах и группах изменяются закономерно. Так, в ряду оксидов элементов третьего периода Na_2O – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – P_2O_5 – SO_3 – Cl_2O_7 полярность химической связи Э–О постоянно уменьшается. В соответствии с этим ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства: Na_2O и MgO — типичные основные оксиды, Al_2O_3 — амфотерный, а остальные — кислотные оксиды. Аналогично изменяются кислотно-основные свойства и в других периодах.

В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента ионность связи Э–О в оксидах, как правило, увеличивается. Соответственно, основные свойства оксидов усиливаются.

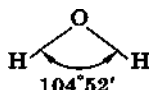
Различие в свойствах оксидов разного типа, напомним, проявляются при их взаимодействии с водой, при взаимодействии оксидов разного типа друг с другом, при взаимодействии с кислотами и щелочами, например:



Основные, кислотные и амфотерные оксиды называют солеобразующими. Кроме них известны несолеобразующие оксиды (CO , NO и др.) и солеобразные (Pb_3O_4 , Fe_3O_4 и др.), последние лишь формально можно считать оксидами (в действительности, это соли $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$, $\text{FeFe}(\text{FeO}_4)$).

Наиболее распространенным на Земле и важнейшим оксидом является оксид водорода — вода. Достаточно сказать, что она составляет 50–99% массы любого живого существа. В организме человека содержится 70–80% воды.

Геометрическое строение молекулы H_2O приблизительно соответствует тетраэдру, в центре которого находится атом кислорода, а две из четырех вершин занимают атомы водорода:



В изолированной молекуле отталкивание неподеленных электронных пар приводит к уменьшению угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ от идеального тетраэдрического значения $109^\circ 28'$ до $104^\circ 52'$. В кристалле льда каждая молекула находится в окружении четырех таких же молекул, и угол становится тетраэдрическим.

Связи $\text{O}-\text{H}$ в молекуле H_2O полярны, и сама молекула обладает дипольным моментом.

Благодаря своей структуре, вода обладает уникальными свойствами. Она является хорошим растворителем, при этом сама участвует в гидролитических процессах (гидролиз). *Вода имеет температуру плавления и кипения выше, чем можно было бы ожидать для такого вещества.* Связано это, как известно, с образованием водородных связей.

Окисление воды протекает с заметной скоростью лишь с немногими окислителями: фтором, ионами Co^{3+} и некоторыми другими.

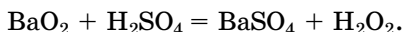
Активные металлы (щелочные и щелочноземельные, а также отдельные наиболее сильные восстановители) воду восстанавливают.

Соединения кислорода (–I). Такую степень окисления кислород проявляет в пероксидных соединениях. Наиболее важным представителем этой группы соединений является пероксид водорода H_2O_2 .

Вследствие несимметричного распределения связей $\text{H}-\text{O}$, молекула H_2O_2 сильно полярна. Между молекулами возникает прочная водородная связь, приводящая к их ассоциации. Поэтому в обычных условиях H_2O_2 — ассоциированная сиропообразная жидкость. При хранении разлагается:

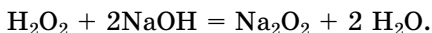


В лаборатории используется в виде 3%-ных и 30%-ных растворов. В химических реакциях пероксид — ион O_2^{2-} может, не изменяясь, переходить в другие соединения, например:



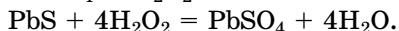
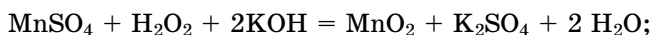
Эта реакция используется для получения пероксида водорода.

С водой H_2O_2 смешивается в любых соотношениях. В водных растворах пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ($K_{\text{Д}} = 1,5 \cdot 10^{-12}$):

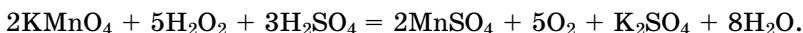


Ее соли практически нацело гидролизуются.

Пероксид водорода может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя, так как содержит кислород в промежуточной степени окисления. Однако с практической точки зрения H_2O_2 является окислителем. Например:

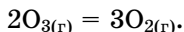


В присутствии сильных окислителей H_2O_2 может проявлять восстановительные свойства, например:

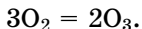


Соединения кислорода (IV). В качестве производного, в котором кислород проявляет эту степень окисления, обычно рассматривают аллотропную модификацию кислорода — озон O_3 . Чтобы было яснее, формулу озона можно записать так: OO_2 ($\text{O} = \text{O} = \text{O}$).

Молекула озона имеет угловое строение. Угол между связями равен 116° . При обычных условиях это газ синего цвета с резким запахом. Озон — весьма непрочное соединение:

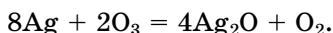


В промышленности озон получают действием тихого электрического разряда на кислород. В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 15–30 км — под действием ультрафиолетового излучения Солнца по реакции:



Устойчивый слой озона находится на высоте ≈ 22 км. Он защищает Землю от губительного для жизни ультрафиолетового излучения и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствует ее охлаждению.

Озон — один из наиболее сильных окислителей, которые могут применяться в водных растворах. Он способен при обычных условиях окислять многие малоактивные вещества, например:



Скорость реакции с участием озона намного выше, чем с кислородом. Как и любой сильный окислитель, озон очень ядовит.

При действии озона на щелочные металлы можно получить озониды — неустойчивые соединения, которые разлагаются на надпероксиды и кислород:

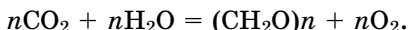


Круговорот кислорода в природе. Из всего кислорода, содержащегося на нашей планете, круговороту подвергается только тот, который содержится в свободном состоянии в воздухе ($\approx 10^{-4}\%$ от содержания его в земной коре).

Кислород в огромном количестве расходуется на окисление углерода, содержащегося в различных видах топлива. Значительную его часть поглощают при дыхании живые организмы. Кислород расходуется также и в процессе гниения сложных органических веществ.

В результате всех этих процессов образуются, в основном, диоксид углерода и вода.

Главным производителем кислорода служат зеленые водоросли поверхности океана (60%) и леса суши (30%). Они поглощают диоксид углерода и воду и с помощью ферментов под действием солнечной энергии превращают их в углеводы, выделяя кислород (фотосинтез):



Выделяющийся кислород, попадая в атмосферу, компенсирует ту его часть, которая затрачивается на окислительные процессы.

Таким образом, в результате круговорота кислорода в природе поддерживается его постоянное содержание в атмосфере.

Очевидно, что круговорот кислорода в природе связан с круговоротом углерода.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ, СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА, ПОЛОНИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Простые вещества. Каждый из рассмотренных элементов образует несколько аллотропных модификаций.

Сера при температуре до $95,5^\circ\text{C}$ существует в виде ромбической модификации. Она желтого цвета, нерастворима в воде. При нагревании выше $95,5^\circ\text{C}$ ромбическая сера переходит в моноклинную модификацию более темного цвета. Та и другая модификации имеют геометрическую структуру восьмигранных гофрированных

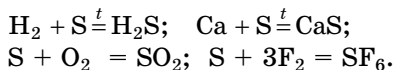
колец (S_8), а отличаются друг от друга взаимным расположением молекулы S_8 в кристалле.

Из аллотропных модификаций селена наиболее известны аморфный селен и серый селен. Теллур тоже известен в виде аморфной и кристаллической модификаций. Наиболее устойчивыми являются для них кристаллические модификации.

Сера — диэлектрик, селен и теллур — полупроводники, но теллур, по сравнению с селеном, обладает меньшей проводимостью.

Сера, селен и теллур — типичные неметаллы. Полоний — серебристо-белый, блестящий металл.

Химические свойства. Сера при комнатной температуре сравнительно инертна, вступает в реакцию практически только со фтором. При нагревании, даже небольшом, она окисляет многие простые вещества, однако и сама легко окисляется кислородом и галогенами, т. е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность, например:

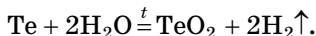


В горячих растворах щелочей сера диспропорционирует:

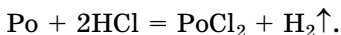


Селен и теллур в виде аморфной модификации по химическим свойствам в общем похожи на серу. Они активно взаимодействуют при обычных условиях с фтором и хлором, а с кислородом, как и сера, взаимодействуют при нагревании. С водородом реагирует только селен, образуя H_2Se .

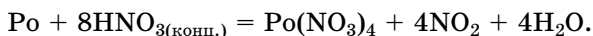
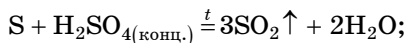
С водой и разбавленными кислотами сера и селен не реагируют. Теллур при нагревании ($100-160^\circ C$) окисляется водой:



Полоний с разбавленной HCl реагирует, как типичный металл:



Se и Te, как и другие неметаллы, окисляются концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании до кислот. Полоний в этих же условиях образует солеподобное соединение, например:

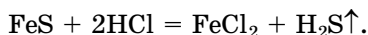


Соединения серы (–II), селена (–II), теллура (–II) и полония (–II). У этих элементов степень окисления –2 проявляется в сульфидах, селенидах, теллуридах и полонидах — соединениях с менее электроотрицательными, чем они сами, элементами.

Важнейшим соединением серы в этой степени окисления является сероводород H_2S . В обычных условиях H_2S — бесцветный газ с резким неприятным запахом тухлых яиц, малорастворим в воде. Это токсичное вещество.

Молекула сероводорода, как и H_2O , имеет угловую форму ($\angle\text{HSH} = 92^\circ$).

Сероводород обычно получают действием разбавленной HCl на FeS :

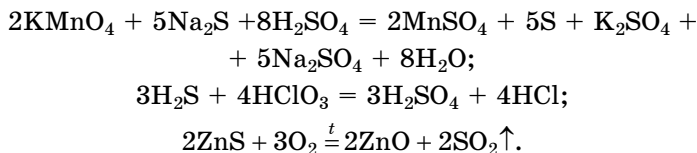


При растворении H_2S в воде образуется слабая сероводородная кислота ($K_{\text{д}} = 10^{-7}$).

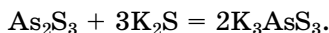
Соли сероводородной кислоты называются сульфидами и гидросульфидами. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов, бария и аммония. Многие сульфиды ярко окрашены. Гидросульфиды известны для щелочных и щелочноземельных металлов. Все они растворимы в воде.

Растворимые в воде сульфиды подвергаются значительному гидролизу. Гидролиз сульфидов, содержащих металлы в высоких степенях окисления (Al_2S_3 и Cr_2S_3 и др.), часто идет до конца (необратим). Гидролизу не подвергаются лишь труднорастворимые соли с $\text{PP} \approx 10^{-40}$.

Сероводородная кислота и ее соли являются сильными восстановителями. В зависимости от условий они могут окисляться до S или H_2SO_4 :



Сульфиды Sn (IV), As (III), As (V), Sb (III) и некоторых других элементов в избытке растворов сульфидов щелочных металлов и аммония переходят в растворимые *тиосоединения**, например:



* Тиосоединения — аналоги кислородных соединений, в которых место атома кислорода, имеющего степень окисления –2, занято атомом серы в этой же степени окисления.

Растворы сульфидов активных металлов способны растворять серу. При этом образуются *полисульфиды*, например Na_2S_x . Наиболее устойчивы полисульфиды с $x = 4$. Получены и полисульфиды водорода: H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 . В них атомы серы связаны в цепи, например: $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$.

Селен и теллур с водородом образуют, соответственно, селеноводород H_2Se и теллуrowодород H_2Te . H_2Se можно получить прямым синтезом, H_2Te получают косвенным путем. *Это очень ядовитые газы с неприятным запахом, по структуре и свойствам напоминают H_2S .*

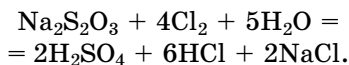
Растворенные в воде H_2Se и H_2Te являются слабыми кислотами, соответственно, селеноводородной и теллуrowодородной.

В ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$ длина связи Э–Н растёт, энергия связи уменьшается, устойчивость молекул падает, восстановительная активность возрастает, сила кислот растёт.

Соединения серы (II), селена (II), теллура (II) и полония (II). Степень окисления +2 для данных элементов малохарактерна. Из соединений элементов в этой степени окисления наиболее известны галогениды: SCl_2 , SeF_2 , TeCl_2 , TeBr_2 , PoBr_2 , PoCl_2 . Их можно получить прямым синтезом.

Формально такой же степенью окисления (+2) характеризуются атомы серы в тиосерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и в ее солях — тиосульфатах.

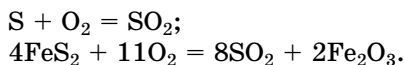
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — сильная кислота. При комнатной температуре она неустойчива и разлагается на H_2O , SO_2 и S . Тиосульфат натрия — сильный восстановитель, например:



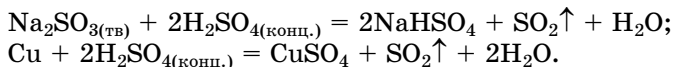
Соединения серы (IV), селена (IV), теллура (IV) и полония (IV).

Оксиды. Элементы VI A подгруппы образуют в этой степени окисления оксиды EO_2 .

Диоксид серы SO_2 в промышленности получают сжиганием на воздухе серы или обжигом пирита FeS_2 :

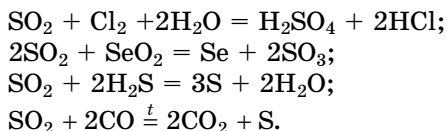


В лаборатории небольшие количества SO_2 можно получать по реакциям:



Молекула SO_2 имеет угловое строение (sp^2 -гибридизация). В обычных условиях диоксид серы — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде.

Характерной особенностью SO_2 является его окислительно-восстановительная двойственность:

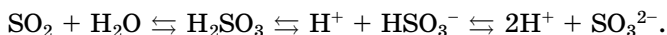


В первых двух реакциях SO_2 выступает как восстановитель, в двух последних — как окислитель.

Диоксиды SeO_2 и TeO_2 образуются при нагревании Se и Te с кислородом. Это кристаллические вещества. В отличие от серы, у селена и его аналогов диоксиды EO_2 в обычных условиях — полимерные вещества, имеющие цепочечное строение (sp^2 -гибридизация).

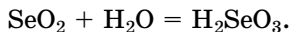
В ряду SO_2 – SeO_2 – TeO_2 – PoO_2 кислотный характер оксидов ослабевает, SO_2 и SeO_2 — кислотные оксиды, TeO_2 проявляет слабые амфотерные свойства.

Гидроксиды. Сернистая кислота H_2SO_3 известна только в растворе. Ее можно получить при растворении SO_2 в H_2O . Однако основная масса SO_2 в растворе находится в гидратированной форме $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и только незначительная часть SO_2 взаимодействует с H_2O по схеме

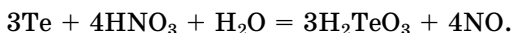


H_2SO_3 — кислота средней силы. Поскольку сера в ней имеет промежуточную степень окисления +4, она, как и SO_2 , обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

Селенистая кислота H_2SeO_3 известна в свободном состоянии. Это твердое вещество. Ее легко получают при растворении SeO_2 в H_2O :



Теллуристую кислоту H_2TeO_3 таким способом получить нельзя, так как TeO_2 в воде нерастворим. Ее получают по реакции



H_2TeO_3 склонна к полимеризации и поэтому в индивидуальном состоянии не получена. При действии кислот на соответствующие соли выделяется осадок переменного состава $x\text{TeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Селенистая и теллуристая кислоты относятся к слабым кислотам.

В ряду H_2SO_3 – H_2SeO_3 – H_2TeO_3 сила кислот уменьшается.

Соли. Сернистая кислота, будучи двухосновной, образует соли двух типов: средние — сульфиты и кислые — гидросульфиты. В воде растворимы соли щелочных металлов и гидросульфиты некоторых других металлов.

Для солей сернистой кислоты, как и для SO_2 , характерна окислительно-восстановительная двойственность. Однако восстановительные свойства у соединений серы (IV) преобладают.

При нагревании сульфиты диспропорционируют, например:



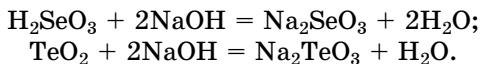
а при действии на них кислот выделяется, вследствие неустойчивости H_2SO_3 , сернистый газ:



В водных растворах сульфиты подвергаются гидролизу:



Селениты получают нейтрализацией раствора H_2SeO_3 , а теллуриды — взаимодействием TeO_2 с растворами щелочей, например:

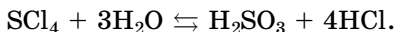


По растворимости в воде селениты похожи на сульфиты. Теллуриды плохо растворимы в воде.

Селениты и теллуриды так же, как сульфиты, обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Но, в отличие от сульфитов, им более характерны окислительные свойства.

Галогениды. Сера, селен, теллур и полоний в этой степени окисления +4 образует тетрагалогениды ЭГ_4 и оксогалогениды ЭОГ_2 .

Из галогенидов и оксогалогенидов серы наибольшее значение имеют тетрафторид SF_4 (газ) и тетрахлорид SCL_4 (жидкость). Они получаются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Галогениды серы в водном растворе подвергаются гидролизу:



Оксогалогенид серы SOCl_2 — бесцветная жидкость. Его получают по реакции



Галогениды Se, Te и Po получают так же, как и галогениды S. Это, кроме жидкого SeF_4 , твердые вещества, легко гидролизуют-

ся в водном растворе. Эти соединения широко используют при химических синтезах.

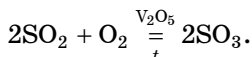
Соединения серы (VI), селена (VI), теллура (VI) и полония (VI).

Оксиды. Все элементы этой подгруппы образуют оксиды ЭО₃.

Оксид серы (VI) в виде молекул SO₃ существует лишь в газовой фазе. При охлаждении он полимеризуется. В обычных условиях это бесцветная, летучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 44,7^\circ\text{C}$).

Молекула SO₃ в газовой фазе имеет строение плоского правильного треугольника (sp^2 -гибридизация).

В промышленности триоксид серы получают каталитическим окислением SO₂ кислородом воздуха при $t \approx 450^\circ\text{C}$:



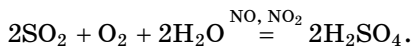
SO₃ — сильный окислитель.

Оксиды селена (VI) и теллура (VI) в обычных условиях кристаллические вещества, SeO₃ растворим в воде, непрочный и поэтому является сильным окислителем, TeO₃ нерастворим в воде, в отличие от SeO₃, довольно прочное соединение.

Гидроксиды. Серная кислота H₂SO₄ — бесцветная, маслянистая, плохо испаряющаяся жидкость.

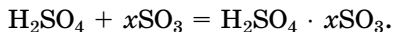
H₂SO₄ в основном получают растворением SO₃ в концентрированной H₂SO₄. Поглощение SO₃ водой неэффективно (газообразный SO₃ вначале реагирует с водяным паром и значительная часть H₂SO₄ получается в виде тумана). Раствор SO₃ в H₂SO₄ называют «олеум» (лат. масло). Для получения концентрированной H₂SO₄ олеум смешивают с серной кислотой, содержащей воду. Этим методом обычно получают 92,5%-ную кислоту.

Часть H₂SO₄ получают окислением SO₂ в сернокислотном растворе. В этом случае катализатором служит смесь оксидов азота NO и NO₂ (нитрозный метод):

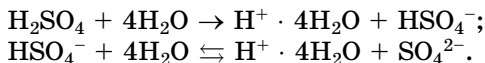


В этом случае обычно получают 75%-ную H₂SO₄.

Концентрированная H₂SO₄ энергично поглощает пары воды и поэтому ее применяют для осушки газов, в любых количествах поглощает SO₃:

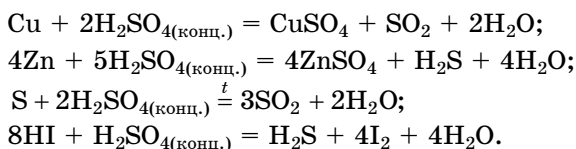


В водных растворах H₂SO₄ — двухосновная кислота. Она диссоциирует по двум ступеням:



По первой ступени эта кислота является сильной, т. е. диссоциация необратима, константа диссоциации по второй ступени равна $1 \cdot 10^{-2}$.

Концентрированная H_2SO_4 — сильный окислитель. Она окисляет металлы и неметаллы. Проведение окислительно-восстановительных реакций с ее участием, как правило, требует нагревания. Обычно продуктом ее восстановления является SO_2 , хотя, в зависимости от условий проведения реакций (активности металла, температуры, концентрации), могут получаться и другие продукты (S , H_2S). Например:



Холодная концентрированная H_2SO_4 (93% и выше) не взаимодействует с такими активными металлами, как алюминий, железо и хром, что объясняется пассивацией металлов. Это позволяет перевозить H_2SO_4 в железной таре.

Разбавленная H_2SO_4 реагирует с металлами, электродный потенциал которых $\varphi^0 < 0$, с выделением водорода (если при этом образуются растворимые сульфаты). Роль окислителя в данном случае выполняет ион водорода.

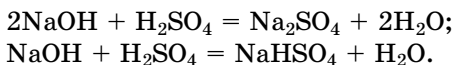
Селеновая кислота H_2SeO_4 в обычных условиях — твердое кристаллическое вещество. Получается при взаимодействии SeO_3 с водой:



H_2SeO_4 по силе и гигроскопичности подобна серной кислоте. Отличается от нее меньшей устойчивостью и более сильным окислительным действием.

Теллуровая кислота по строению и свойствам отличается от селеновой. В кристаллическом состоянии она имеет состав H_6TeO_6 . Это очень слабая кислота и более слабый, чем H_2SeO_4 , окислитель.

Соли. Как двухосновная кислота, H_2SO_4 образует два типа солей: средние — сульфаты и кислые — гидросульфаты:



Гидросульфаты известны только в растворе.

Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы CaSO_4 , SrSO_4 . Практически нерастворимы BaSO_4 и PbSO_4 .

Многие сульфаты выделяются из растворов в виде кристаллогидратов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат бария не растворяется и в разбавленных кислотах, поэтому образование его является качественной реакцией на ион SO_4^{2-} — BaSO_4 выпадает в виде белого кристаллического осадка.

Сульфаты по-разному ведут себя при нагревании. Часть из них, например Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 , устойчивы (даже при нагревании до 1000°C не разлагаются), другие обычно распадаются на соответствующие оксиды металла и SO_3 , например:



Термическая стойкость сульфатов увеличивается с ростом активности металла.

Селенаты — соли селеновой кислоты, похожи на сульфаты, а теллулаты сильно отличаются от них. Теллулаты известны как производные H_2TeO_4 и H_6TeO_6 .

Галогениды. Из галогенидов серы (VI) наибольшее значение имеет гексафторид серы SF_6 . Это соединение является диэлектриком, характеризуется высокой химической инертностью. На него не действуют вода, щелочи и кислоты.

Находят применение и некоторые диоксидгалогениды SO_2F_2 .

Для селена и теллура известны галогениды ЭГ₆ (SeF_6 , TeF_6 и др.). Галогениды селена напоминают галогениды серы. Галогениды теллура ближе по свойствам к солям, чем к галогенангидридам.

Применение. Кислород находит применение в различных областях человеческой деятельности. Его применяют для интенсификации химических процессов во многих производствах, для получения высоких температур (в смеси с ацетиленом). Жидкий кислород и пероксид водорода применяют как окислители в ракетных топливах.

Озон применяют для дезинфекции питьевой воды взамен хлора и в некоторых органических синтезах.

Растворы H_2O_2 используют в качестве окислителя при отбеливании тканей, дезинфекции, как антисептик в медицине. Пероксид водорода применяют также в ракетной технике.

Серу применяют для получения серной кислоты, черного пороха, вулканизации каучука, при производстве спичек.

Серная кислота — важнейший продукт химической промышленности. Основным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений. Много H_2SO_4 расходуется при производстве синтетических волокон, моющих средств,

взрывчатых веществ, красок, нефтяных масел, бензола, толуола и других веществ.

Диоксид серы, сульфиты калия и натрия применяются для отбеливания материалов в текстильной промышленности и как дезинфицирующие средства.

Селен, многие селениды и теллуриды используют для изготовления фотоэлементов, выпрямителей и различных полупроводников, используемых в термоэлементах, солнечных батареях.

Из соединений кислорода и серы токсичными являются пероксид водорода, сероводород, оксид серы (IV), сероуглерод и фториды серы.

Многие соединения селена и теллура ядовиты. Полоний и соединения полония еще опасней ввиду его радиоактивности.

16.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VII А ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Подгруппу VII А периодической системы элементов Д. И. Менделеева образуют фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Общее название этого семейства элементов — *галогены* (греч. солерождающие). Это название элементам дано за способность взаимодействовать с металлами с образованием солей.

Астат получен искусственным путем. Он радиоактивен (период полураспада наиболее долгоживущего изотопа — 8,3 часа) и поэтому его свойства изучены недостаточно.

Первые два элемента относятся к типичным элементам, а бром, иод и астат объединяют в подгруппу брома.

Атомы галогенов на внешнем электронном слое имеют семь электронов: ns^2np^5 .

Внешний электронный слой атома фтора состоит только из 2s- и 2p-оболочек. Атомы остальных галогенов на внешнем электронном слое имеют вакантные d-оболочки. Следовательно, у всех элементов, кроме фтора, при переходе атомов в возбужденное состояние возможно увеличение числа неспаренных электронов до 7.

В соединениях все элементы этой подгруппы могут проявлять отрицательную степень окисления -1, а хлор, бром, иод, астат — и положительную степень окисления от +1 до +7, в зависимости от числа образующихся при возбуждении атома неспаренных электронов.

Т а б л и ц а 20

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
VII A подгруппы**

Свойство	F	Cl	Br	I	At
Радиус атома, пм	71	99	114	133	—
Энергия ионизации $\Theta \rightarrow \Theta^+ + e^-$, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	~9,2
Относительная электроотрицательность	4,0	3,1	2,9	2,6	2,3
Плотность твердого вещества, г/см ³	1,3	1,9	3,4	4,4	—
Температура плавления, °C	-219,6	-101,0	-7,3	113,6	227
Температура кипения, °C	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317
Стандартный электродный потенциал процесса $\Theta_2 + 2e^- = 2\Theta^-$, В	2,87	1,36	1,08	0,54	—

Наиболее устойчивой степенью окисления для всех галогенов является -1. Из положительных степеней окисления более устойчивы нечетные: +1, +3, +5, +7.

Важнейшие свойства атомов и простых веществ элементов VII A подгруппы приведены в таблице 20.

Одинаковое строение внешнего электронного слоя атомов галогенов определяет сходство в химических свойствах простых и сложных веществ, образуемых этими элементами. Однако между однотипными соединениями имеются и существенные различия. Они связаны с изменением радиусов атомов и различным строением внутренних электронных оболочек. *Отметим также, что в пределах каждого периода галогены являются наиболее электроотрицательными элементами. При этом фтор — наиболее электроотрицательный элемент периодической системы.*

Галогены — элементы с ярко выраженным неметаллическим характером.

С повышением порядкового номера элементов в ряду F—Cl—Br—I—At увеличиваются радиусы атомов. В связи с этим уменьшаются энергия ионизации и относительная электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность элементов.

Уменьшение энергии ионизации, помимо возрастания радиуса атома, объясняется еще и усиливающимся по мере заполнения электронных оболочек экранированием заряда ядра электронами внутренних слоев.

Галогены входят в состав комплексных соединений как в качестве лигандов, так и комплексообразователей. Более склонны

элементы VII A подгруппы к комплексообразованию в качестве лигандов.

Нахождение в природе. Содержание фтора в земной коре составляет $6,0 \cdot 10^{-2}\%$, хлора — $1,7 \cdot 10^{-2}\%$, брома — $1,6 \cdot 10^{-4}\%$, иода — $4,0 \cdot 10^{-4}\%$. Бром и иод — рассеянные элементы.

Вследствие очень высокой химической активности галогены существуют только в связанном состоянии, чаще всего в виде солей галогеноводородных кислот.

Фтор в основном сосредоточен в минералах. Важнейшими минералами, содержащими фтор, являются флюорит CaF_2 , фтор-апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и криолит $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Хлор содержится в морской воде и залежах солей: NaCl , KCl , MgCl_2 и др.

Брома и иода в земной коре существенно меньше. Соединения брома и иода также растворены в морской воде. Они же находятся в виде примесей во многих минералах. Иод и, отчасти, бром концентрируются некоторыми организмами, например, морскими водорослями. Сравнительно много брома и иода находится в нефтяных буровых водах. Последние в настоящее время являются основным источником этих элементов.

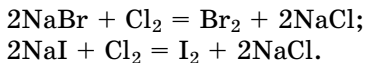
По содержанию в организме человека хлор относится к макроэлементам ($0,15\%$), остальные элементы этой подгруппы являются микроэлементами ($\sim 10^{-5}\%$). Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Хлор и иод относятся к незаменимым элементам.

В организме все галогены находятся в степени окисления -1 ; хлор и бром — в виде гидратированных ионов Cl^- и Br^- , а фтор и иод — главным образом в связанной форме в составе различных биоорганических соединений.

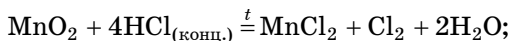
Получение. Практически единственным способом получения фтора в промышленности является электролиз. Обычно его получают электролизом чистого жидкого фтороводорода, к которому для увеличения электропроводности добавлены фториды.

Хлор в промышленности получают электролизом раствора NaCl .

Бром и иод в промышленности получают окислением бромидов и иодидов натрия:



В лаборатории небольшие количества хлора удобно получать по реакции концентрированной HCl с MnO_2 или KMnO_4 :



Бром и иод получают в лаборатории аналогично. При этом вместо HCl берут соответствующие соли и добавляют серную кислоту, например:

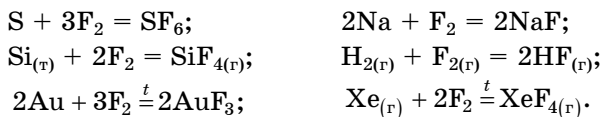


Простые вещества. Рассматриваемые элементы образуют простые вещества: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Легкие галогены в обычных условиях представляют собой газы, бром является жидкостью, а иод образует кристаллическое вещество с металлическим блеском, легко возгоняющееся. Во всех агрегатных состояниях галогены сохраняют молекулярное строение; F_2 , Cl_2 и Br_2 являются диэлектриками, а I_2 — полупроводник.

Галогены, будучи неполярными веществами, умеренно растворимы в воде (за исключением фтора — он с ней энергично взаимодействует) и хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких как тетрахлорид углерода (CCl_4), хлороформ (CHCl_3), бензол и др.

Химические свойства. Галогены в виде простых веществ являются сильными окислителями. Основным типом реакций с участием галогенов являются те, в которых они играют роль окислителя. Это чрезвычайно реакционноспособные вещества.

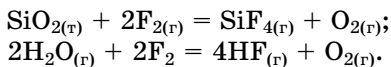
Фтор проявляет особенно высокую химическую активность. В газообразном фторе уже при комнатной температуре самовозгораются щелочные и щелочноземельные металлы, свинец, а также неметаллы: сера, мышьяк, бром, иод, кремний, бор и др. При нагревании фтор взаимодействует даже с золотом, платиной и благородными газами. Например:



Однако следует отметить, что реакция фтора с некоторыми металлами (Al, Fe, Ni, Cu, Zn) при комнатной температуре ограничивается образованием на их поверхности пленки фторида, защищающей металл от дальнейшего взаимодействия.

Непосредственно фтор не реагирует только с кислородом, азотом, углеродом (в виде алмаза) и некоторыми благородными газами.

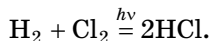
Очень энергично протекает взаимодействие фтора со сложными веществами. В его атмосфере горят такие устойчивые вещества, как стекло (в виде ваты) и вода (водяной пар):



Исключительно высокая химическая активность фтора обусловлена, с одной стороны, большой прочностью образуемых им связей с атомами других элементов, и поэтому реакции с его участием весьма экзотермичны, что влечет сильный разогрев реакционной смеси, а с другой стороны — низкой энергией связи в молекуле F_2 и, следовательно, низкими энергиями активации.

Хлор тоже проявляет очень высокую химическую активность, хотя и меньшую, чем фтор. Непосредственно взаимодействует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов. Энергично хлор взаимодействует с активными металлами (Na, K, Mg и др.).

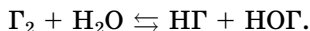
При комнатной температуре хлор без освещения практически не взаимодействует с водородом. При нагревании или при солнечном свете реакция протекает по цепному механизму со взрывом:



Химическая активность брома и иода меньше, чем у хлора, но все же велика. Со многими металлами и неметаллами они реагируют в обычных условиях. При этом бром по активности мало уступает хлору, в отличие от иода.

Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Иод реагирует с водородом только при достаточно сильном нагревании и не полностью.

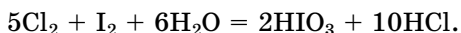
В отличие от фтора, хлор, бром и иод, взаимодействуя с водой, гидролизуются по реакции диспропорционирования:



В ряду Cl_2 –Br– I_2 степень гидролиза падает.

Сравнение химических свойств галогенов показывает, что их окислительная активность последовательно уменьшается от фтора к иоду.

Так как все галогены (за исключением фтора) образуют соединения в положительных степенях окисления, хлор, бром и иод могут выступать и в роли восстановителя, реагируя с достаточно сильными окислителями. Например, хлор в водных растворах может легко окислять иод и бром:



Реакции с кислородом не идут из-за очень низкой устойчивости оксидов всех галогенов.

Восстановительная активность галогенов в ряду $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$ заметно повышается.

Соединения фтора, брома и иода (–I). Фтор, взаимодействуя со всеми элементами, а хлор, бром и иод — с менее электроотрицательными элементами, чем они, образуют фториды, хлориды, бромиды и иодиды. Связь Э–Г в ряду $\text{F}^-\text{--Cl}^-\text{--Br}^-\text{--I}^-$ для одного и того же элемента обычно ослабевает, устойчивость соединений также уменьшается.

В отличие от фторидов и хлоридов, бромиды и иодиды известны, главным образом, для элементов, находящихся в низких степенях окисления.

Галогениды могут быть ионными, ионно-ковалентными и ковалентными.

Характер химической связи, а, следовательно, и свойства галогенидов закономерно изменяются по группам и периодам периодической системы. Так, в ряду галогенидов элементов данного периода тип химической связи изменяется от преимущественно ионной (галогениды щелочных и щелочноземельных металлов) до ковалентной (галогениды неметаллических элементов).

В ряду галогенидов одного и того же элемента с повышением его степени окисления усиливается ковалентный характер связи.

Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют основные свойства, галогениды неметаллических элементов — кислотные. Например, элементы третьего периода образуют следующие хлориды: NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 , PCl_5 , SCl_6 .

Первые два галогенида имеют основные свойства, AlCl_3 проявляет амфотерные, а остальные — кислотные свойства.

Большинство хлоридов, бромидов и иодидов хорошо растворимы в воде (нерастворимы галогениды серебра (I), свинца (II)). Среди фторидов хорошо растворяются лишь фториды s-элементов (кроме LiF) и некоторые другие.

Среди соединений галогенов, в которых они проявляют степень окисления –1, одними из наиболее важных в практическом и теоретическом отношении являются галогеноводороды НГ.

Фтороводород HF представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $19,5^\circ\text{C}$. Все остальные галогеноводороды при обычных условиях — бесцветные газы. Фтороводород в жидком и газообразном состояниях, в отличие от остальных

галогеноводородов, значительно ассоциирован вследствие образования сильных водородных связей. Именно этим и объясняется аномально высокая температура кипения HF .

В ряду HF-HCl-HBr-HI прочность химической связи в молекулах $\text{H}\Gamma$ снижается. Причиной этого, как и в случае свободных галогенов G_2 , является понижение степени перекрывания орбиталей атомов водорода и галогенов.

Галогеноводороды хорошо растворяются в воде. Растворимость от HF к HCl падает, а от HCl к HI — растет.

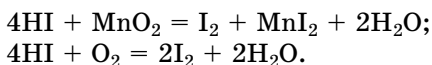
Водные растворы галогеноводородов представляют собой кислоты: фтороводородную (плавиковую), хлороводородную (соляную), бромоводородную и иодоводородную. Сила кислот увеличивается от HF к HI : HF — слабая кислота, остальные галогеноводородные кислоты относятся к сильным.

Фтороводородная кислота является слабой из-за высокой прочности связи H-F и ассоциации молекул HF . Отметим, что эта кислота, как и фтороводород, — очень едкое вещество. Их нельзя хранить в стеклянных сосудах, так как HF взаимодействует с SiO_2 , который входит в состав стекла.

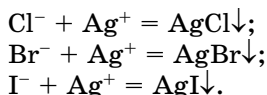
Галогеноводороды и их производные (кислоты и соли) проявляют свойства восстановителей. Восстановительная способность в ряду HF-HCl-HBr-HI увеличивается.

HF и фториды, а также соли HCl восстановительные свойства практически не проявляют.

HI является сильным восстановителем, например:



В заключение отметим, что наличие в растворе различных галогенид-ионов может быть легко обнаружено с помощью реакции их с нитратом серебра (I), в результате которой образуются малорастворимые галогениды серебра (I):

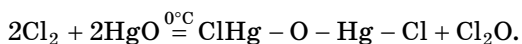


Галогениды серебра (I) выпадают в осадок характерного вида и цвета: белый творожистый — для AgCl , светло-желтый — для AgBr , желтый — для AgI .

Соединения хлора (I), брома (I), йода (I).

Оксиды. Для галогенов, находящихся в этой степени окисления, известны оксид Cl_2O и Br_2O .

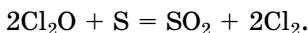
Так как хлор и бром не взаимодействуют с кислородом, их оксиды получают косвенным путем, например:



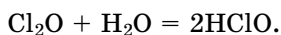
Cl_2O — газ, Br_2O — жидкость. Очень неустойчивые вещества, при нагревании легко взрываются, например:



Cl_2O и Br_2O — сильные окислители, например:

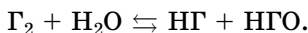


Имеют кислотный характер. При растворении в воде образуют соответствующие кислоты, например:

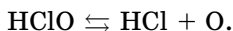


Гидроксиды. Известны следующие кислородсодержащие кислоты галогенов со степенью окисления галогена +1: хлорноватистая (HClO), бромноватистая (HBrO), иодноватистая (HIO).

Получают эти кислоты при взаимодействии соответствующих галогенов с водой:



Кислоты НГО в чистом виде не существуют (нестойки, быстро разлагаются). Сравнительно устойчивы лишь в разбавленных растворах. Наиболее стабильна HClO . Однако и она легко разлагается с образованием хлороводорода и атомарного кислорода:



HClO , HBrO и HIO — слабые кислоты, их сила в этом ряду уменьшается. Причиной этого является рост радиуса атомов галогенов, вызывающий ослабление связи кислород–галоген. Чем в меньшей степени валентные электроны кислорода используются для образования связи с галогеном, тем прочнее связь кислород–водород. Становясь менее ионной, связь $\text{O}-\text{H}$ труднее разрушается при электролитической диссоциации.

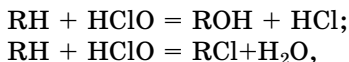
В водном растворе кислоты НГО диспропорционируют, например:



Кислоты НГО проявляют свойства сильных окислителей, например:



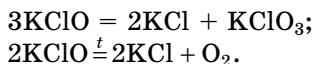
Хлорноватистая кислота может реагировать с органическими соединениями R-H (R — органический радикал) по следующей схеме:



то есть и как окислитель, и как хлорирующее вещество.

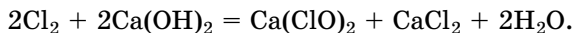
В ряду $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ окислительная активность падает.

Соли кислородных кислот. Соли НГО — гипогалогениты — более устойчивы, чем соответствующие кислоты. Однако и они даже при комнатной температуре диспропорционируют, а при нагревании разлагаются, например:

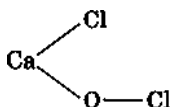


Растворы гипогалогенитов так же, как и растворы соответствующих кислот, проявляют окислительные свойства, однако они выражены слабее.

Широкое применение как дешевый окислитель, отбеливающее и дезинфицирующее средство находит *хлорная известь* (белильная известь), которая получается при действии Cl_2 на раствор Ca(OH)_2 :



В этой реакции одновременно с Ca(ClO)_2 образуется CaCl_2 . Поэтому хлорную известь рассматривают как смешанное соединение Ca(ClO)Cl :

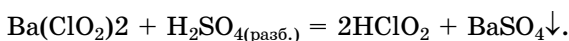


Хлорная известь — белый порошок с резким запахом. Во влажном воздухе взаимодействует с CO_2 , постепенно выделяя хлорноватистую кислоту, которая, как было показано ранее, разлагается с образованием атомарного кислорода.

Отметим также, что степень окисления +1 у галогенов проявляется и в других соединениях: у хлора — во фториде ClF , а у брома и иода — в соединениях с более электроотрицательными галогенами (BrF , BrCl , IF , ICl , IBr).

Соединения хлора (III), брома (III) и иода (III). Из кислородных соединений, которые могут быть образованы галогенами в степени окисления +3, известны лишь хлористая кислота HClO_2 и соответствующие ей соли.

HClO_2 получают обычно действием разбавленной H_2SO_4 на хлорит бария:



Хлористая кислота в свободном виде неустойчива, даже в разбавленном водном растворе она быстро разрушается (диспропорционирует):



В водном растворе HClO_2 — кислота средней силы.

HClO_2 и ее соли (хлориты) обладают окислительными свойствами. Последние выражены слабее, чем у HClO и ее солей. Так, например, в отличие от гипохлоритов, соли хлористой кислоты проявляют окислительные свойства только в кислой среде.

Из солей наибольшее применение имеет хлорит натрия NaClO_2 . Его используют при отбеливании тканей.

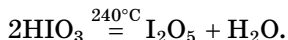
Хлор в этой степени окисления также образует трифторид ClF_3 . Его получают при нагревании ClF с избытком фтора. Известны соли — тетрафторохлораты(III) калия, рубидия, цезия (KClF_4 , RbClF_4 , CsClF_4).

Бром и иод образуют аналогичные галогениды (BrF_3 , IF_3 , ICl_3) и отвечающие им анионы (BrF_4^- , IF_4^- , ICl_4^-).

Для иода (III) известны устойчивые соединения $\text{I}(\text{NO}_3)_3$, $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$.

Соединения хлора (V), брома (V) и иода (V).

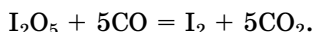
Оксиды. Оксиды хлора (V) и брома (V) неизвестны. Оксид иода (V) I_2O_5 — бесцветное кристаллическое вещество, получают его при длительном и осторожном нагревании иодноватой кислоты:



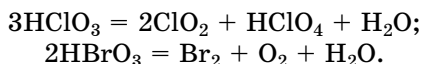
I_2O_5 , в отличие от оксидов других галогенов, — термодинамически устойчивое соединение. Разлагается на I_2 и O_2 только при нагревании до 300°C .

При растворении в воде образуется иодноватая кислота.

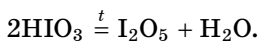
I_2O_5 является окислителем средней силы:



Гидроксиды. Хлор, бром и иод в степени окисления +5 образует кислоты HGO_3 . Хлорноватая (HClO_3) и бромноватая (HBrO_3) кислоты в свободном виде неустойчивы:

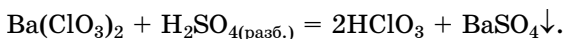


HIO_3 — устойчивое кристаллическое соединение, разлагающееся только при нагревании:

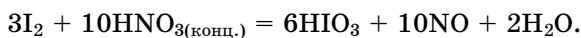


Водные растворы HGO_3 — сильные одноосновные кислоты. В ряду $\text{HClO}_3\text{—HBrO}_3\text{—HIO}_3$ сила кислот уменьшается, а устойчивость растет.

Кислоты HClO_3 и HBrO_3 получают действием на соответствующие соли разбавленной H_2SO_4 , например:



Иодноватую кислоту получают окислением иода концентрированной HNO_3 :



Все кислоты HGO_3 являются сильными окислителями. Окислительная активность в ряду $\text{HClO}_3\text{—HBrO}_3\text{—HIO}_3$ уменьшается.

Соли кислородсодержащих кислот. Соли кислот HGO_3 — хлораты, броматы и иодаты. Получают их при взаимодействии галогенов с растворами оснований, например:



При нагревании хлораты, броматы и иодаты разрушаются, диспропорционируя, например:

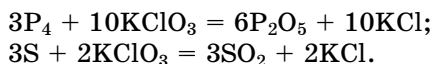


а в присутствии катализатора распадаются с выделением кислорода:



Иодаты более устойчивы, чем хлораты и броматы.

Сухие хлораты, броматы и иодаты при нагревании являются сильными окислителями. Например:



В растворах эти соли окислителями не являются.

Большое практическое значение имеет KClO_3 (бертолетова соль). В смеси с восстановителями она образует легко взрывающиеся составы и поэтому ее используют для производства взрывчатых веществ, фейерверков и т. п.

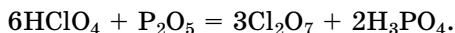
Для хлора, брома и иода в этой степени окисления известны фториды (ClF_5 , BrF_5 , IF_5 и др.), оксогалогениды (ClOF_3 , IO_2F и др.)

и отвечающие им комплексные анионы ($[\text{ClF}_6]^-$, $[\text{BrF}_6]^-$, $[\text{IF}_6]^-$ и др.).

Соединения хлора (VII), брома (VII) и иода (VII). Степень окисления +7 более всего характерна для Cl и Br.

Оксиды. Для рассматриваемых элементов в этой степени окисления известен только оксид хлора (VII) Cl_2O_7 . Это бесцветная жидкость. Более стабилен, чем другие оксиды хлора, но при нагревании выше 120°C разлагается со взрывом.

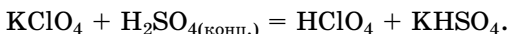
Получают Cl_2O_7 при нагревании смеси HClO_4 и P_2O_5 :



При растворении Cl_2O_7 в воде образуется хлорная кислота.

Гидроксиды. Хлор (VII) и бром (VII) образуют хлорную HClO_4 и бромную HBrO_4 кислоты.

Хлорная кислота известна в свободном виде, HClO_4 — дымящаяся на воздухе жидкость, ее получают при взаимодействии KClO_4 с концентрированной кислотой:



HClO_4 — одна из наиболее сильных кислот. Безводная HClO_4 проявляет свойства сильного окислителя, но в меньшей степени, чем HClO_3 .

Сравнивая свойства кислородсодержащих кислот, можно отметить, что по мере увеличения степени окисления хлора в ряду HClO – HClO_2 – HClO_3 – HClO_4 сила кислот увеличивается. Это можно объяснить тем, что при увеличении числа атомов кислорода (увеличение числа связей Cl–O) происходит все большее оттягивание электронной плотности от связи H–O на связь O–Cl и, следовательно, прочность связи H–O ослабевает.

В ряду HClO – HClO_2 – HClO_3 – HClO_4 окислительная способность уменьшается. Такой характер изменения окислительной активности, по-видимому, связан с повышением устойчивости в этом ряду, обусловленной увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании химических связей.

Бромная кислота HBrO_4 в свободном состоянии не получена. Она стабильна только в водных растворах, имеющих концентрацию менее 55%. Ее окислительные свойства выражены сильнее, чем у хлорной кислоты.

Иодная кислота H_5IO_6 — гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

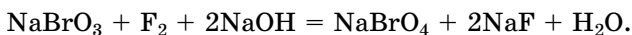
В водном растворе H_5IO_6 является слабой пятиосновной кислотой, поэтому при ее нейтрализации получают кислые соли.

Соли кислородсодержащих кислот. Соли HClO_4 , называемые перхлоратами, многочисленны. Большинство из них хорошо растворимы в воде. Малорастворимы KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 .

Перхлораты обычно получают действием HClO_4 на соответствующие основания или карбонаты.

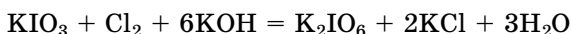
В растворе перхлораты практически не проявляют окислительных свойств. В сухом состоянии при нагревании являются сильнейшими окислителями.

Соли бромной кислоты — перброматы можно получить при окислении броматов фтором в щелочных растворах:



Перброматы — очень сильные окислители (сильнее, чем KMnO_4). На практике используются редко, как и бромная кислота.

Соли H_5IO_6 называют периодатами. Получают их окислением иодатов хлором в щелочной среде:



или электролитическим путем.

Высшая степень окисления хлора +7 проявляется еще и в ряде оксофторидов (ClO_3F , ClO_2F_3 и др.) и отвечающих им анионных комплексах (ClO_3F_2^- , ClO_2F_4^- и др.). Для брома (VII) и иода (VII) также известен ряд соединений галогенов друг с другом, например BrF_7 , IF_7 . Все эти вещества — довольно сильные окислители, особенно энергичны фторсодержащие соединения.

Применение. Фтор используют для получения некоторых ценных фторопроизводных углеводородов: смазочных материалов, пластических масс (тефлон), жидкостей для холодильных машин (фреонов или хладонов).

Хлор используется для приготовления многочисленных неорганических и органических соединений. Его применяют в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и хлоратов. Много хлора идет для отбеливания тканей и целлюлозы, используемой на изготовление бумаги, обеззараживания сточных вод, стерилизации питьевой воды, хлорирования руд в цветной металлургии.

На основе хлорорганических продуктов изготавливают различные пластические массы, синтетические волокна, каучуки, заменители кожи.

Широкое использование хлора в различных сферах деятельности человека позволяет отнести его наряду с серной кислотой,

аммиаком и содой к числу важнейших продуктов, выпускаемых химической промышленностью.

Бром и иод используют при выработке различных лекарственных веществ, фотоматериалов, красителей. Иод в виде 10%-ного спиртового раствора применяют как антисептическое и кровоостанавливающее средство.

Практическое применение всех оксопроизводных галогенов основано на их окислительных свойствах: от использования HClO и ее солей для отбеливания и дезинфекции до употребления NH_4ClO_4 в качестве окислителя твердого ракетного топлива.

Галогены, за исключением иода, являются токсичными. Так, Cl_2 — высокотоксичный газ, применялся в Первую мировую войну в качестве отравляющего вещества (предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе — $0,001\text{мг/дм}^3$). Из соединений галогенов особенно опасны оксиды, фториды металлов, безводная хлорная кислота и межгалогенные соединения.

16.7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VIII А ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. В VIII А подгруппу периодической системы входят гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радиоактивный радон Rn. Последние три элемента объединяют в подгруппу криптона. Элементы VIII А подгруппы называют *благородными газами*. Такое название они получили вследствие своей химической инертности, которая обусловлена строением электронных оболочек атомов.

Электронная конфигурация атома гелия $1s^2$. Строение внешнего электронного слоя атомов остальных элементов этой подгруппы выражается формулой ns^2np^6 . Внешний электронный слой атомов благородных газов является завершенным и, следовательно, устойчивым. Поэтому благородные газы с большим трудом вступают в химические взаимодействия.

Отметим, что, с точки зрения электронного строения, гелий относится к s-элементам (как и водород) и формально должен находиться во II А подгруппе. Однако у атома He отсутствует возможность промотирования электрона. Это определяет химическую инертность гелия, и поэтому его помещают вместе с элементами VIII А подгруппы.

У аргона и элементов подгруппы криптона (в отличие от неона) существуют вакантные d-орбитали. Поэтому они, в принципе,

Т а б л и ц а 21

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
VIII А подгруппы**

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Радиус атома, пм	122	160	192	198	218	220
Энергия ионизации $\Xi \rightarrow \Xi^+ + e^-, \text{эВ}$	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Плотность при нормаль- ных условиях, г/л	0,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,73
Температура плавления, °C	-271,4*	-248,6	-189,3	-157,4	-111,85	-71,0
Температура кипения, °C	-268,9	-246,0	-185,9	-153,2	-108,1	-61,9

* При давлении 3,0 МПа.

способны образовывать химические связи при переходе в возбужденное состояние за счет распаривания электронов и могут проявлять в соединениях степень окисления от +1 до +8.

Первое соединение благородного газа было получено в 1962 г. В настоящее время уже известны различные соединения этих элементов. В наиболее устойчивых соединениях эти элементы проявляют следующие степени окисления: +2, +4, +6, +8.

В таблице 21 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ элементов VIII А подгруппы.

Нахождение в природе. Благородные газы химически инертны и поэтому в природе встречаются только в свободном состоянии, преимущественно в атмосфере (за исключением He и Rn). Их содержание в атмосфере невелико и составляет (% об.): He — $4,6 \cdot 10^{-3}$; Ne — $1,8 \cdot 10^{-3}$; Ar — $9,3 \cdot 10^{-1}$; Kr — $1,1 \cdot 10^{-4}$; Xe — $8,6 \cdot 10^{-6}$; Rn — $6,0 \cdot 10^{-18}$.

Гелий является продуктом радиоактивного распада элементов и поэтому иногда встречается в природных газах и в водах некоторых минеральных источников. Это второй элемент по распространенности в космосе (после водорода).

Радон образуется при радиоактивном распаде радия и в ничтожных количествах встречается в минералах, содержащих уран.

Среди благородных газов только аргон обладает относительно высокой распространенностью. Все остальные элементы VIII А подгруппы принадлежат к редким. Это обстоятельство, а также их химическая инертность, послужили причиной их сравнительно позднего открытия.

Получение. Источником получения гелия являются некоторые природные газы. Его из природного газа извлекают методом глубо-

кого охлаждения. При этом метан и другие компоненты газовой смеси сжижаются, а гелий остается в газообразном состоянии.

Аргон и более тяжелые благородные газы получают из жидкого воздуха путем его фракционной перегонки. Часть аргона получают также при синтезе NH_3 из непрореагировавшего остатка газовой смеси.

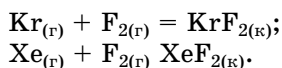
В промышленности больше всего производят аргона и гелия. Других благородных газов получают значительно меньше.

Простые вещества. При обычных условиях все элементы VIII А подгруппы образуют одноатомные простые вещества. Это газы без цвета и запаха. Некоторые свойства простых веществ приведены в таблице 21.

Из таблицы 21 видно, что физические свойства благородных газов изменяются от гелия до ксенона в зависимости от размеров и масс их атомов. Температуры кипения и плавления тем ниже, чем меньше их атомные массы или порядковые номера. Самая высокая температура кипения — у радона, самая низкая — у гелия (кстати, самая низкая среди всех известных веществ).

В настоящее время для инертных газов доказана возможность образования короткоживущих двухатомных молекул O_2 .

В ряду $\text{He}-\text{Ne}-\text{Ar}-\text{Kr}-\text{Xe}$ в целом растет химическая активность рассматриваемых веществ. Так, обычных соединений гелия и неона в настоящее время не получено. Криптон непосредственно может реагировать только с фтором, а ксенон и радон — с фтором и некоторыми фторидами, например:



Соединения аргона, криптона и ксенона. Как уже отмечалось, химическая активность благородных газов мала. Первыми из соединений этих элементов были получены кристаллогидраты: $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В них отсутствуют обычные химические связи. Эти соединения получаются в результате включения одноатомных молекул благородных газов в пустоты, имеющиеся в кристаллической структуре льда. Такие соединения называются *соединениями включения*, или *клатратами*.

В настоящее время для элементов VIII А подгруппы, за исключением гелия и неона, получены также клатраты с некоторыми органическими веществами (фенол, гидрохинон и др.).

Гелий и неон не образуют клатратов, так как их атомы слишком малы и не удерживаются в пустотах кристаллических решеток.

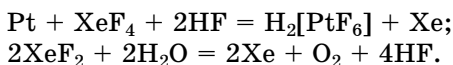
Обычные соединения в настоящее время известны для криптона, ксенона и радона. Это объясняется тем, что их атомы отличаются от атомов других благородных газов большими размерами, большей поляризуемостью и меньшей энергией ионизации.

Соединения криптона немногочисленны и существуют только при низкой температуре. Получены фториды KrF_2 , KrF_4 , неустойчивая криптоновая кислота H_2KrO_4 и ее соль BaKrO_4 .

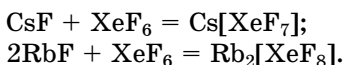
Соединения радона изучены недостаточно в силу его радиоактивности (в ходе изучения соединения разлагаются) и крайне малой распространенности.

Наибольшее число соединений известно для ксенона. Их получают исходя из фторидов. Фториды образуются при непосредственном взаимодействии ксенона и фтора. Изменяя количества реагентов и условия реакции, можно получить XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 и XeF_8 . Наличие этих соединений показывает способность ксенона проявлять положительные степени окисления: +2, +4, +6 и +8.

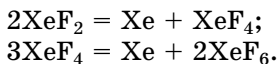
В химическом отношении фториды ксенона очень активны, проявляют свойства сильных окислителей. Например, XeF_4 окисляет платину, а XeF_2 — воду:



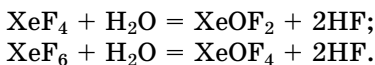
Фторидам ксенона свойственны реакции присоединения. Например, XeF_6 присоединяет фториды щелочных металлов, образуя устойчивые комплексные анионы:



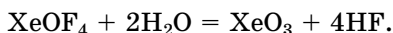
Фториды, кроме того, склонны к диспропорционированию. Это позволяет сравнительно легко получать из низших фторидов высшие:



Все фториды ксенона энергично взаимодействуют с водой, подвергаясь гидролизу, который обычно сопровождается диспропорционированием. Таким образом получают различные кислородсодержащие соединения ксенона, например:



Дальнейший гидролиз XeF_6 приводит к образованию оксида ксенона (VI) XeO_3 :

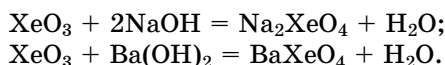


XeOF_2 — твердое взрывчатое вещество, XeOF_4 — бесцветная прозрачная жидкость, довольно устойчивая при обычных условиях.

Оксид ксенона (VI) XeO_3 — твердое взрывчатое вещество. При комнатной температуре постепенно разлагается на Xe и O_2 . XeO_3 обладает кислотными свойствами, хорошо растворим в воде:



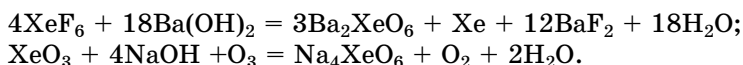
Гидроксид H_2XeO_4 в свободном состоянии существует только при температуре ниже -20°C . Соли этой кислоты — ксенаты (VI). Их получают при взаимодействии XeO_3 со щелочами:



Ксенаты (VI) напоминают производные серной кислоты. Так, BaXeO_4 по строению идентичен BaSO_4 .

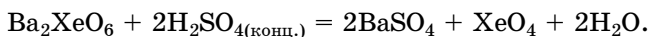
Из кислородных производных ксенона (VIII) получены оксид XeO_4 , оксофторид XeO_3F_2 и соли слабой кислоты H_4XeO_6 — перксенаты.

Получают производные ксенона (VIII) при диспропорционировании соединений ксенона (VI) или при их окислении сильными окислителями, например, озоном:



Оксид ксенона (VIII) XeO_4 — газ желтоватого цвета, медленно разлагающийся уже при обычных условиях на Xe , XeO_3 и O_2 . В твердом состоянии взрывается даже при -40°C .

Получают XeO_4 действием безводной H_2SO_4 на Ba_2XeO_6 :



Все производные ксенона (VIII) являются сильнейшими окислителями, особенно в кислой среде. Ион XeO_6^{4-} в растворе — самый сильный из известных окислителей.

Таким образом, можно отметить, что при повышении степени окисления стабильность бинарных соединений ксенона уменьшается, а их окислительная активность растет.

В заключение отметим, что в настоящее время химические свойства благородных газов интенсивно изучаются и объем информации о них постоянно растет.

Применение. Благородные газы находят широкое применение в промышленности. Чаще всего используют аргон, неон и гелий.

Гелий применяется для создания инертной среды при сварке металлов, а также в атомной энергетике. В последнем случае используется не только его химическая инертность, но и низкая способность к захвату нейтронов.

Очень высоко значение жидкого гелия для создания сверхнизких температур. Он широко применяется в физических лабораториях в качестве хладоносителя и при работах в области физики низких температур.

Смесь гелия с кислородом применяют для дыхания при подводных работах на большой глубине.

Неон используют для заполнения ламп накаливания. Им же заполняют газосветные трубки. Это определяет их характерное красное свечение.

Аргон, как самый доступный из благородных газов, используется в наибольших количествах. Основным его потребителем является металлургия. Он используется для создания инертной среды при производстве металлов, реагирующих со всеми газами, кроме благородных (Be, Tl, Ta, Li и др.). Так же, как и гелий, аргон используют при сварке металлов (аргоно-дуговая сварка), в газовых лазерах и как наполнитель в лампах накаливания и газосветных трубках (сине-голубое свечение).

Криптоном заполняют обычные лампы накаливания с целью увеличения яркости свечения их вольфрамовой нити, а ксеноном — кварцевые лампы высокого давления, являющиеся наиболее мощными источниками света.

Соединения криптона и ксенона применяют как окислители и фторирующие агенты в химических реакциях.

В заключение отметим, что радон, все изотопы которого радиоактивны и постоянно образуются в природе, является наиболее существенным источником радиоактивного облучения населения. Большую часть облучения человек получает от продуктов распада радона ($^{222}_{86}\text{Rn}$), попадающих в организм вместе с вдыхаемым воздухом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В главных подгруппах III–VIII групп расположены шесть элементов, у которых происходит заполнение электронами *p*-орбиталей внешнего уровня.

В пределах каждого периода слева направо происходит уменьшение атомных радиусов *p*-элементов, увеличение энергии иони-

зации и сродства к электрону, т. е. ослабление металлических и усиление неметаллических свойств.

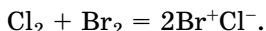
В главных подгруппах атомные радиусы при переходе сверху вниз увеличиваются, что обуславливает уменьшение энергии ионизации и сродства к электрону, а следовательно, усиления металлических и ослабление неметаллических свойств элементов.

Среди *p*-элементов есть металлы, неметаллы, а также элементы, обладающие промежуточными свойствами. Если представить себе периодическую систему состоящей только из элементов главных подгрупп и мысленно провести в ней диагональ через Be, Al, Ge, Sb, Pb, то слева от этой диагонали будут находиться элементы, у которых преобладают металлические свойства (в том числе *s*-элементы), справа — *p*-элементы, типичные неметаллы, а вблизи указанной диагонали *p*-элементы, обладающие промежуточными свойствами.

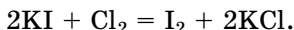
Большинство *p*-элементов являются неметаллами. Рассмотрим некоторые основные типы химических реакций, свойственных *p*-элементам.

I. Взаимодействие *p*-элементов с металлами, водородом и другими восстановителями. В этих реакциях *p*-элементы являются окислителями.

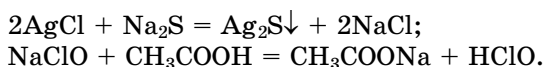
II. Взаимодействие неметаллов между собой. В этих реакциях окислителем является неметалл, обладающий более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, например:



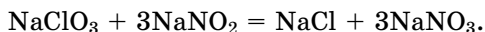
III. Окислительно-восстановительные реакции между неметаллами и анионами других неметаллов:



IV. Реакции обмена, сопровождающиеся образованием осадка или слабого электролита:



V. Окислительно-восстановительные реакции между оксоанионами *p*-элементов, например:



VI. Образование комплексных соединений, в которых *p*-элементы могут выступать в качестве как центральных атомов, так и лигандов, например: $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_4]$ и др.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Напишите электронные формулы катионов, образуемых галлием (III) и оловом (II).
2. Какой из следующих катионов поляризуется сильнее: Ca^{2+} или Cd^{2+} ? Почему?
3. Какой из катионов, Sn^{2+} или Al^{3+} , может окислить железо до Fe^{2+} ?
4. Может ли самопроизвольно протекать реакция: $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$?
Ответ мотивируйте.
5. Составьте уравнение реакции взаимодействия с водой Al_4C_3 .
6. В чем состоит сходство водорода с галогенами?
7. Напишите структурные формулы атомов хлора и серы в основном и возбужденных состояниях.
8. Почему фтор всегда проявляет степень окисления -1 , а хлор -1 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$?
9. Сравните восстановительные свойства галогеноводородов.
10. Какой из галогенов обладает: а) наибольшим сродством к электрону; б) наибольшей энергией ионизации; в) наибольшей электроотрицательностью; г) наибольшим окислительно-восстановительным потенциалом?
11. Какой из галогенов образует: а) наиболее сильную галогеноводородную кислоту; б) наиболее сильную оксокислоту; в) наиболее сильные водородные связи?
12. Напишите уравнение реакции хлора с водой. Почему добавление щелочи способствует этой реакции?
13. Укажите степени окисления галогенов в следующих соединениях: IF_5 , ClF , F_2O , PCl_3 .
14. Почему сера с фтором образует SF_6 , а с хлором — SCl_4 ?
15. Почему хлороводород можно получить действием концентрированной серной кислоты на хлорид натрия, а бромоводород аналогичным путем получить нельзя?
16. Можно ли получить сероводород действием концентрированной серной кислоты на сульфид натрия?
17. Какие из следующих реакций возможны:
а) $2\text{NaF} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{F}_2$; б) $\text{KF} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HF}$;
в) $\text{F}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{HF}$; г) $2\text{NaCl} + \text{S} = \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$;
д) $\text{NaBr} + \text{HF} = \text{NaF} + \text{HBr}$; е) $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$.
18. Напишите уравнения реакций, в которых пероксид водорода является: а) окислителем; б) восстановителем.
19. Каковы кислотно-основные свойства следующих оксидов: SiO_2 , CO , CO_2 , NO_2 , NO , Sb_2O_3 , Al_2O_3 ?
20. Какой из двух оксидов обладает более сильными кислотными свойствами: а) SO_2 или SO_3 ; б) Al_2O_3 или Sb_2O_3 ; в) CO_2 или SiO_2 , г) P_2O_5 или Cl_2O_7 .
21. Напишите уравнения двух реакций, в одной из которых H_2SO_4 — окислитель, а в другой кислота.
22. Почему фосфор образует хлориды PCl_3 и PCl_5 , а азот — только NCl_3 ?
23. Напишите уравнения двух реакций, в одной из которых нитрит-ион — окислитель, а в другой — восстановитель.

24. Напишите уравнения двух реакций, в одной из которых аммиак — восстановитель, а в другой — окислитель.
25. Какой из следующих анионов поляризуется сильнее одним и тем же катионом: а) F^- или Cl^- ; б) O_2^- или S_2^- ; в) O_2^- или Cl^- ?
26. Сравните кислотные и окислительные свойства оксокислот хлора. Назовите эти кислоты и их соли.

Заканчивая изучение главы 16, вы должны

а) знать:

- положение *p*-элементов в периодической системе;
- закономерности изменения свойств элементов в периодах и группах;
- химические свойства простых веществ и главных соединений, их получение и применение,

б) уметь:

- составлять электронные и электронно-графические формулы *p*-элементов;
- сопоставлять химические свойства элементов в свободном состоянии, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений;
- составлять уравнения различных реакций с участием *p*-элементов и предсказывать возможность их самопроизвольного протекания.

D-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА D-ЭЛЕМЕНТОВ

К *d*-элементам относятся элементы побочных подгрупп периодической системы, находящиеся в больших периодах между *s*- и *p*-элементами. Поэтому эти элементы, а также *f*-элементы, еще называют *переходными*.

В атомах *d*-элементов с увеличением заряда ядра электронами заполняются орбитали не внешнего слоя *n*, а ему предшествующего (*n* – 1). При этом валентными электронами являются электроны, находящиеся на энергетически близких *ns*- и (*n* – 1) *d*-орбиталях. Повышенной устойчивостью к химическим превращениям обладают элементы, атомы которых имеют *d*-орбитали полностью ненасыщенные (d^0), наполовину насыщенные (d^5) и насыщенные (d^{10}).

Для переходных d-элементов характерен широкий диапазон свойств. Однако, несмотря на все свое многообразие, они обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от непереходных элементов (*s*- и *p*-элементов). Остановимся на наиболее важных из этих различий.

Переходные d-элементы являются типичными металлами. Все они (кроме ртути Hg) находятся в одном агрегатном состоянии, обладают значительной твердостью, прочностью, пластичностью, относительно высокими температурами плавления и кипения, высокой электропроводностью и теплопроводностью.

У переходных элементов в пределах одного периода возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением структуры внешнего электронного слоя (электронами заполняется слой, предшествующий внешнему). В связи с этим химические свойства этих элементов изменяются в периоде хотя и закономерно, но значительно менее резко, чем у элементов главных подгрупп.

Изменение радиусов атомов по периоду у *d*-элементов более плавное, чем у непереходных элементов. В подгруппах радиусы

атомов *d*-элементов, как правило, увеличиваются. Однако это увеличение, в основном, заметно при переходе от элемента четвертого периода к элементу пятого периода. Радиусы соответствующих *d*-элементов пятого и шестого периодов примерно одинаковы. Это связано с, так называемым *лантаноидным сжатием* (*уменьшением атомных радиусов в ряду Ce—Lu из-за последовательного возрастания заряда ядра и его действия на внешние электроны при заполнении электронами третьей снаружи f-орбитали и неизменном общем числе электронных слоев*).

Для переходных *d*-элементов характерен более широкий набор степеней окисления и, как следствие этого, изменение окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств их соединений в более широких пределах. Наименьшую степень окисления +2 проявляют практически все *d*-элементы. Высшая степень окисления большинства *d*-элементов соответствует номеру группы периодической системы, где они расположены.

Характерной особенностью *d*-элементов является то, что с увеличением заряда ядра у них значение устойчивой степени окисления по подгруппе возрастает, а по периоду — падает. Это обусловлено, соответственно, более эффективным экранированием валентных электронов от воздействия положительного заряда ядра и эффектом *d*-сжатия.

В низших степенях окисления *d*-элементы проявляют свойства металлов. С увеличением порядкового номера в подгруппах металлические свойства *d* элементов закономерно ослабевают, а окислительные свойства усиливаются. Катионные формы низших степеней окисления в растворах характеризуются основными и восстановительными свойствами.

Для *d*-элементов с высшей степенью окисления характерно образование в растворах кислородсодержащих анионов, проявляющих кислотные и окислительные свойства.

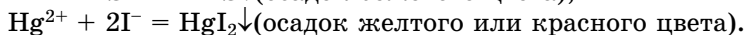
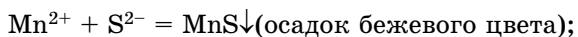
В промежуточной степени окисления *d*-элементы проявляют амфотерные свойства.

Отмеченным выше общим закономерностям не подчиняются элементы подгруппы скандия и цинка. Первые (расположены рядом с подгруппой кальция) по своим свойствам напоминают щелочноземельные металлы, а в подгруппе цинка (расположена рядом с подгруппой галлия) одновременно с признаками *d*-элементов проявляются свойства и закономерности, характерные для *p*-элементов.

Соединения переходных *d*-элементов гораздо чаще бывают окрашены, чем соединения непереходных элементов. Окраска

этих соединений обусловлена, как правило, электронными d - d -переходами.

Наличие окраски у соединений d -элементов позволяет качественно определять наличие в растворе тех или иных ионов. Например, хорошо известны реакции, используемые для определения в растворе ионов Mn^{2+} и Hg^{2+} :



Химическая активность переходных d -элементов ниже активности непереходных элементов. Простые вещества, образованные этими элементами, являются металлами. На воздухе они покрыты защитными пленками оксида. Наиболее прочные пленки — ниобия и тантала, малопрочные — цинка, марганца и железа. При нагревании все d -элементы энергично взаимодействуют с галогенами, серой, азотом, при сплавлении — с кремнием, бором, углеродом.

Отметим, что $3d$ -элементы характеризуются большим разнообразием степеней окисления и химические свойства этих элементов существенно отличаются от свойств $4d$ - и $5d$ -элементов. Для них характерны соединения в низших степенях окисления элемента и окислительно-восстановительные реакции. В высших степенях окисления свойства $3d$ -элементов близки к свойствам непереходных элементов данной группы.

Переходные d -элементы могут взаимодействовать между собой, образуя при этом твердые растворы или интерметаллические соединения (например, Cu_3Au , $FeCo$, Ni_3Al и т. д.).

Для d -элементов характерны нестехиометрические соединения (соединения переменного состава).

Тяжелые переходные d -элементы ($4d$ - и $5d$ -элементы) менее химически активны. Для них не характерны низкие степени окисления (устойчивы высшие степени окисления). Они образуют *кластерные соединения*, в которых наряду с обычными ковалентными связями имеют место связи металл-металл.

Растворимые в воде соли d -элементов подвергаются значительному гидролизу.

Как правило, d -элементы (кроме d -элементов 1–3 групп) не дают бинарных соединений определенного состава с водородом. Эти соединения в большинстве случаев можно рассматривать как фазы внедрения.

Переходные d -элементы образуют многочисленные и разнообразные комплексные соединения. *Комплексообразующие спо-*

способности *d*-элементов обычно значительно выше, чем у непереходных элементов. Это, прежде всего, объясняется возможностями *d*-элементов быть как донорами, так и акцепторами пары электронов, образующей координационную связь.

Наиболее распространенным является координационное число 6 (sp^3d^2 -гибридизация). Для однотипных соединений вдоль периода, по мере уменьшения числа вакантных *d*-орбиталей комплексообразователя, координационные числа уменьшаются. Для элементов подгруппы I Б в степени окисления +1 координационное число равно 2.

Устойчивость комплексных соединений по мере уменьшения ионных радиусов комплексообразователя (при прочих равных условиях) повышается. Высокозарядные ионы *d*-элементов дают более прочные комплексы, но они менее разнообразны. Наибольшее число различных комплексных соединений 3*d*-элементы дают в степени окисления +2 и +3, 4*d*- и 5*d*-элементы — в степени окисления +3 и +4.

Суммарное содержание *d*-элементов в земной коре ~5%. Основную долю в нем составляют железо (~4,7%), титан (~0,6%) и марганец (~0,1%).

Из десяти металлов, жизненно необходимых для живого организма и получивших название «металлы жизни» (Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Co), шесть — *d*-элементы. К биогенным элементам относятся титан Ti, ванадий V, хром Cr, никель Ni, серебро Ag, кадмий Cd и ртуть Hg. Важнейшими природными соединениями *d*-элементов являются их сульфиды и оксиды.

В свободном состоянии *d*-элементы получают, в основном, восстановлением их оксидов или разложением малопрочных соединений этих элементов (галогенидов, карбониллов, оксалатов и др.).

17.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ III Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Подгруппу III Б периодической системы образуют элементы скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac.

Конфигурация валентных электронных оболочек $(n - 1)d^1ns^2$.

Для рассматриваемых элементов характерно проявление одной степени окисления +3.

В таблице 22 приведены важнейшие свойства атомов и простых веществ элементов III Б подгруппы.

Т а б л и ц а 22

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
III Б подгруппы**

Свойство	Sc	Y	La	Ac
Радиус атома, пм	164	181	187	188
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	6,56	6,22	5,58	6,9
Относительная электроотрицательность	1,3	1,2	1,2	1,1
Плотность твердого вещества, г/см ³	3,02	4,47	6,16	10,1
Температура плавления, °С	1539	1526	920	1050
Температура кипения, °С	2700	3340	3470	3300
Стандартный электродный потенциал процесса $\vartheta^{3+} + 3\bar{e} = \vartheta$, В	-2,08	-2,4	-2,52	-2,5

Нахождение в природе. Содержание в земной коре составляет Sc — $6 \cdot 10^{-4}\%$, Y — $2,8 \cdot 10^{-3}\%$, La — $1,8 \cdot 10^{-3}\%$, Ac — $5 \cdot 10^{-15}\%$. Актиний находится в виде примеси в минералах, содержащих уран.

Скандий, иттрий и лантан не являются редкими элементами, они встречаются в природе чаще, чем мышьяк и бор, однако богатых месторождений этих элементов в природе нет.

Получение. Извлечение Sc, Y и La из руд связано с трудоемкими операциями — обогащением и последующей химической переработкой с целью получения оксидов $\vartheta_2\text{O}_3$ или галогенидов ϑG_3 . Металлические Sc, Y и La получают путем восстановления оксидов или галогенидов кальцием или магнием при температурах выше 1000°C . Для получения металлов используют также электролиз расплавленных фторидов или хлоридов.

Простые вещества. Металлы имеют серебристо-белый цвет и обладают высокой реакционной способностью. На воздухе они быстро тускнеют и легко горят, превращаясь в оксиды $\vartheta_2\text{O}_3$. Иттрий вполне устойчив на воздухе даже при температуре до 1000°C вследствие образования на поверхности защитной пленки.

Химические свойства. Металлы реагируют с выделением тепла с водородом с образованием твердых гидридов ϑH_2 и ϑH_3 .

При повышенных температурах легко вступают в реакции с кислородом, углеродом, кремнием, фосфором, серой, галогенами и другими неметаллами. Непосредственно взаимодействуют с водой, выделяя водород.

Соединения Sc(III), Y(III) и La(III).

Оксиды $\vartheta_2\text{O}_3$ образуются при нагревании металлов с кислородом, а также при прокаливании гидроксидов, нитратов, карбонатов и др.

При обработке солей Э^{3+} растворами щелочей образуются студнеобразные белые осадки гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$. Свойства оксидов и гидроксидов закономерно изменяются при переходе от Sc к La: $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — слабое основание с признаками амфотерности, а $\text{La}(\text{OH})_3$ — сильное основание, подобное $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Среди *галогенидов* ЭГ_3 наиболее важны фториды вследствие их низкой растворимости. Хлориды в воде растворимы и кристаллизуются в виде гидратов $\text{ЭCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Бромиды и иодиды по свойствам напоминают хлориды.

Ионы Se^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} образуют соли с большинством кислородсодержащих кислот — сульфаты, нитраты, перхлораты и др. Карбонаты, фосфаты и оксалаты малорастворимы в воде.

Se, Y и La склонны к комплексообразованию, причем, если для скандия типично координационное число 6, то у иттрия и лантана оно достигает 8 и 9. Наиболее устойчивыми комплексами являются фтороскандаты $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$.

Актиний и все его соединения весьма токсичны.

Применение. Sc, Y и La находят широкое применение в металлургии. Скандий и лантан являются компонентами легких сплавов на основе Mg, Al, Ti, повышают их прочность и коррозионную устойчивость, а также легирующими добавками к сплавам Ni, Co, Cr, W, Zr и других металлов. Скандий сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической устойчивостью и потому перспективен как конструкционный материал для авиации и ракетостроения. Оксиды и другие соединения Sc, Y и La являются важными катализаторами.

Прозрачная керамика, содержащая Y_2O_3 , выдерживает нагревание до 2200°C .

Оксиды скандия и иттрия применяются в производстве ферритов — важных магнитных материалов для радиоэлектроники и ЭВМ. Соединения иттрия и лантана входят в состав люминофоров в цветном телевидении.

17.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ IV Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Подгруппу IV Б периодической системы образуют элементы титан Ti, цирконий Zr и гафний Hf и искусственно полученный 104-й элемент — резерфордий Rf.

Конфигурация валентных электронных оболочек $(n-1)d^2ns^2$.

Т а б л и ц а 23

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
IV Б подгруппы**

Свойство	Ti	Zr	Hf
Радиус атома, пм	149	160	159
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	6,82	6,84	7,50
Относительная электроотрицательность	1,5	1,4	1,6
Плотность твердого вещества, г/см ³	4,51	6,50	13,1
Температура плавления, °С	1688	1855	2222
Температура кипения, °С	3260	4350	5400
Стандартный электродный потенциал процесса $\vartheta^{3+} + 3\bar{e} = \vartheta$, В	-1,63	-1,53	-1,70

Энергия отрыва четырех электронов настолько высока, что иона Ti^{4+} не существует и соединения Ti (IV) ковалентны.

В соответствии с электронным строением эти элементы могут проявлять в соединениях степени окисления +2, +3 и +4. Наиболее устойчивыми являются соединения, в которых степень окисления +4.

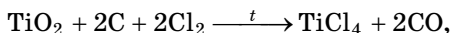
В таблице 23 приведены важнейшие свойства атомов и простых веществ элементов IV Б подгруппы.

Для комплексных соединений элементов IV Б подгруппы характерны координационные числа 4 и 6.

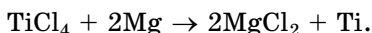
Нахождение в природе. Титан — весьма распространенный элемент, его содержание в земной коре составляет 0,6% (его на земле больше, чем углерода). Основные руды — *ильменит* FeTiO_3 и *рутил* TiO_2 .

Цирконий и гафний встречаются сравнительно редко, их содержание составляет $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ и $3,2 \cdot 10^{-4}\%$. Цирконий распространен в природе в виде минералов бадделейта ZrO_2 и циркона ZrSiO_4 . Гафний всегда сопровождает цирконий в долях процента от его содержания.

Получение. Ильменит или рутил при красном калении обрабатывают углеродом и хлором:

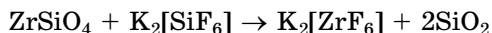


образующийся при этом TiCl_4 очищают фракционной перегонкой от таких примесей, как FeCl_3 , и восстанавливают при температуре 800°C расплавленным магнием или натрием

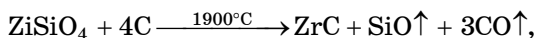


Затем вакуумной отгонкой удаляют непрореагировавший Mg и $MgCl_2$ и полученный в виде губчатой массы титан переплавляют в электрической печи.

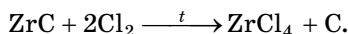
Концентраты силикатов циркония и гафния разлагают спеканием с фторосиликатом калия



или путем карбидизации



в результате которой образуется летучий оксид кремния, и последующего хлорирования:



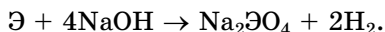
Металлические Zr и Hf получают термическим восстановлением $ZrCl_4$ или $K_2[SiF_6]$ металлическим натрием.

Простые вещества. Ti, Zr, Hf — серебристо-белые ковкие металлы. При загрязнении O, N, H, C, B и другими примесями теряют пластичность, становятся твердыми и хрупкими. При нагревании сильно поглощают водород и азот, образуя гидриды и нитриды.

Титан, цирконий, гафний при комнатной температуре малоактивны: они устойчивы на воздухе и в воде, что обусловлено образованием на поверхности металлов тонкой, но прочной пленки ZrO_2 . При комнатной температуре Ti, Zr, Hf медленно реагируют с концентрированной HF (с образованием TiF_3 , ZrF_4 , $H_2[SiF_6]$) и смесью HF и HNO_3 .

Кроме того, Ti взаимодействует с горячими HCl, H_2SO_4 и HNO_3 с образованием соответственно $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$ и H_2TiO_3 .

При нагревании Ti, Zr, Hf интенсивно реагируют с O_2 (ZrO_2), $G_2(ZrF_4)$, N_2 (ZrN), C (ZrC), S (ZrS₂). Ti и Zr взаимодействуют также с расплавленными щелочами:



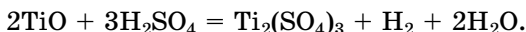
Соединения титана (II) и циркония (II).

Ионы Zr^{2+} в водных растворах не существуют, так как легко окисляются водой.

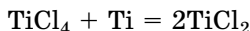
TiO — основной оксид, растворяется в разбавленных кислотах, при переходе к ZrO основные свойства усиливаются.

TiO образуется при высокотемпературном восстановлении TiO_2 (Mg, Zn, C, Ti).

TiO взаимодействует с серной кислотой:



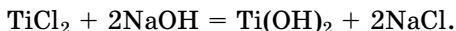
Хлорид титана (II) получают высокотемпературным синтезом:



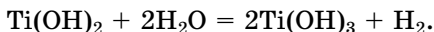
или



При взаимодействии TiCl_2 со щелочью образуется гидроксид Ti (II):



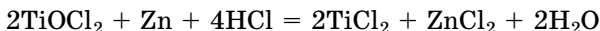
$\text{Ti}(\text{OH})_2$ — сильный восстановитель, медленно реагирующий с водой:



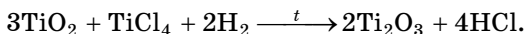
Известны также TiF_2 , ZrF_2 , TiBr_2 , ZrBr_2 , TiI_2 , TiS , а также несколько координационных соединений.

Соединения титана (III) и циркония (III).

Соединения Ti^{3+} образуются в результате действия водорода на твердые соединения Ti^{4+} при нагревании. В растворах соединения Ti^{3+} получают восстановлением соединений Ti (IV) активными металлами в кислой среде

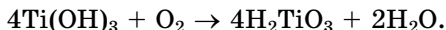


или электролитически. В растворе ион Ti^{3+} образует аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющий красно-фиолетовую окраску. Соединения Ti^{3+} медленно восстанавливают воду с выделением водорода. Оксид Ti_2O_3 получают восстановлением TiO_2 углем при высокой температуре или по реакции



Оксиды Zr_2O_3 и Hf_2O_3 неизвестны.

При обработке растворов Ti^{3+} щелочью образуется фиолетовый гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_3$, который легко окисляется:



Известны также галогениды TiF_3 , TiCl_3 , ZrCl_3 , TiBr_3 , TiI_3 , сульфид Ti_2S_3 , а также несколько комплексных соединений, например $\text{K}_3[\text{TiCl}_6]$

Соединения Zr^{3+} и Hf^{3+} менее стойки, чем соединения Ti^{3+} .

Соединения титана (IV), циркония (IV) и гафния (IV).

Соединения E^{4+} наиболее устойчивы и имеют наибольшее практическое значение.

В водных растворах ион Ti^{4+} не существует: образуются только оксосоединения, например $\text{Ti}^{+4}\text{OSO}_4$.

Диоксиды EO_2 получают прокаливанием кислот H_2EO_3 и некоторых солей, содержащих EO^{2+} .

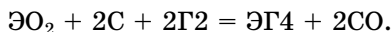
В пределах подгруппы наблюдается усиление основных свойств. С ростом степени окисления усиливаются кислотные свойства. Так, если TiO — основной оксид, то TiO_2 — амфотерный с некоторым преобладанием кислотных свойств.

TiO_2 растворяется в концентрированной H_2SO_4 с образованием сульфата титанила TiOSO_4 , с расплавленными гидроксидами MOH образуются мета- и ортитанаты M_2TiO_3 и M_4TiO_4 , ZrO_2 растворяется в концентрированной HF с образованием ZrF_4 , а в расплавах MOH образуются метацирконаты M_2ZrO_3 и ортоцирконаты M_4ZrO_4 .

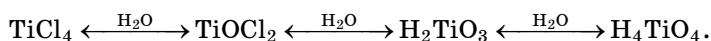
Известны также очень слабые кислоты H_4TiO_4 и H_2TiO_3 . При взаимодействии солей гафния (IV) со щелочами образуется амфотерный гидроксид $\text{Hf}(\text{OH})_4$.

Большинство титанатов, цирконатов и гафнатов нерастворимы в воде, а растворимые подвергаются практически полному гидролизу.

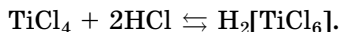
Галогениды EG_4 образуются при взаимодействии металлов с галогенами (Г), а также при высокотемпературном синтезе:



Все EG_4 ($\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в растворах сильно гидролизуются:

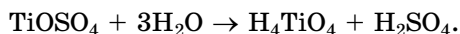


В концентрированных растворах EG_4 образуют комплексы с HГ :



Известно много галогенидных комплексов $\text{M}_2[\text{EG}_6]$ ($\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Их устойчивость растет при переходе от Ti к Hf и снижается при переходе от F к Br .

Известны также оксогоалогениды — соединения титанила TiO^{2+} и цирконила ZrO^{2+} , которые устойчивы в кислой среде, а в нейтральной образуют осадки ортокислот H_4EO_4 :



Применение. Титан является важнейшим конструкционным материалом, так как отличается высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью. По коррозионной стойкости он не уступает платине. Устройства, изготовленные

из титана и его сплавов, сохраняют работоспособность при высоких и очень низких температурах, во влажном воздухе и в морской воде.

Титан используют в металлургии в качестве легирующей добавки и для связывания вредных примесей в металле. Белила на основе TiO_2 обладают рядом преимуществ по сравнению с цинковыми и свинцовыми.

Хлорид титана используется в качестве катализатора полимеризации этилена.

Цирконий является конструкционным материалом для ядерных реакторов, ZrO_2 — высокоогнеупорный материал, чрезвычайно устойчивый, обладающий небольшим коэффициентом расширения и низкой электропроводностью.

Гафний применяют при производстве атомных реакторов. Сплав, состоящий из 80% TaC и 20% HfC, наиболее тугоплавкий из твердых веществ ($t_{\text{пл}} = 3990^\circ\text{C}$).

17.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ V Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Подгруппу V Б периодической системы образуют элементы ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta, а также искусственно полученный 105-й элемент дубний Db.

Конфигурация валентных электронных оболочек $(n-1)d^3ns^2$. Эти элементы могут проявлять в соединениях степени окисления +2, +3, +4 и +5.

В таблице 24 приведены важнейшие свойства атомов и простых веществ элементов V Б подгруппы.

Для элементов данной подгруппы наиболее характерна степень окисления +5.

Нахождение в природе. Содержание в земной коре составляет: V — 0,015%, Nb — $1 \cdot 10^{-3}\%$, Ta — $2 \cdot 10^{-4}\%$. Они являются рассеянными элементами и встречаются в виде примесей к рудам, содержащим Fe, Ti, Pb и другие элементы.

Соединения ниобия и тантала похожи по свойствам и обычно встречаются вместе.

Важнейшие минералы: патронит VS_2 , ванадинит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$, колумбит $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$.

Получение. Поскольку в технике ванадий используют в качестве присадки к легированным сталям и чугунам, его выпускают в виде сплава с железом под названием *феррованадий*.

Т а б л и ц а 24

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов V Б подгруппы

Свойство	V	Nb	Ta
Радиус атома, пм	134	145	146
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	6,74	6,88	6,89
Относительная электроотрицательность	1,6	1,6	1,6
Плотность твердого вещества, г/см ³	6,11	8,27	16,6
Температура плавления, °С	1920	2477	3014
Температура кипения, °С	3400	~4760	~ 5500
Стандартный электродный потенциал процесса, В $\vartheta^{3+} + 3e = \vartheta$, В	$\vartheta^{2+} - \vartheta^0$ -1,50	$\vartheta^{3+} - \vartheta^0$ -1,10	$\vartheta^{5+} - \vartheta^0$ -1,12

Для получения металлического ванадия руду обогащают и подвергают химической обработке, в результате которой получают оксид V_2O_5 . Затем оксид восстанавливают алюминием. Наиболее чистый ванадий получают иодидным методом — термическим разложением VI_2 .

Содержание ниобия и тантала в природных рудах мало, поэтому прежде всего руды обогащают и получают концентраты, содержащие соединения W, Sn, Fe, Mn, Pb и другие примеси, которые отделяют, после чего разделяют соединения Nb и Ta (дробная кристаллизация комплексных фторидов, экстракция органическими растворителями и другие методы).

Металлический ниобий получают восстановлением $K_2[NbF_7]$ (восстановители Na, K), Nb_2O_5 (восстановитель Al) или путем электролиза расплава $K_2[NbF_7]$ с добавкой KCl и NaCl. Аналогичным путем получают металлический тантал.

Простые вещества — серебристо-белые металлы, устойчивые по отношению к коррозии. В чистом виде обладают высокой механической прочностью, при загрязнении становятся хрупкими.

При комнатной температуре не взаимодействуют с воздухом, водой, щелочами. При нагревании реагируют с кислородом, галогенами, серой, азотом, углеродом.

В порошкообразном состоянии при высокой температуре взаимодействуют с водяным паром с выделением водорода. Протактиний радиоактивен.

Химические свойства. При переходе от ванадия к ниобию и танталу химическая активность уменьшается.

При комнатной температуре ванадий растворяется в HF (VF_3), концентрированной HNO_3 (VO_2NO_3), в царской водке (VO_2Cl_2),

при нагревании в концентрированной H_2SO_4 (VOSO_4), расплавленных щелочах, карбонатах и нитратах щелочных металлов (MeVO_3). Ниобий и тантал медленно растворяются в HF , быстрее в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ ($\text{H}_2[\text{ЭF}_7]$) и в расплавленных щелочах.

Соединения ванадия (II) похожи по свойствам на соединения Ti^{+2} и Cr^{+2} , очень легко окисляются. Оксид VO получают восстановлением V_2O_5 водородом при 1700°C . Растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей, содержащих октаэдрические комплексные ионы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При обработке солей щелочью выпадает осадок $\text{V}(\text{OH})_2$, легко окисляющийся на воздухе. Галогениды VG_2 ($\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получают нагреванием VG_3 . Являются сильными восстановителями. Так, хлорид VCl_2 медленно окисляется водой:



Соединения ванадия (III) встречаются как в виде катионных ($[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, VO^+), так и в виде анионных ($[\text{VF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$) соединений. Легко окисляются.

Оксид V_2O_3 получают восстановлением V_2O_5 водородом при высокой температуре. В воде практически нерастворим, растворяется в кислотах с образованием солей, содержащих гидратированный ион $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

При взаимодействии солей V^{3+} со щелочами образуется осадок гидроксида $\text{V}(\text{OH})_3$.

Галогениды VG_3 получают взаимодействием элементов или действием кислот на $\text{V}(\text{OH})_3$.

Хлориды щелочных металлов образуют с VCl_3 комплексные соли $\text{M}[\text{VCl}_4]$, $\text{M}_3[\text{VCl}_6]$, $\text{M}_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$. Существуют также оксогалогениды VOG .

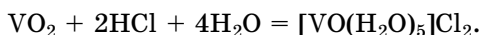
Соединений Nb^{3+} и Ta^{3+} известно мало. В основном это галогениды сложного строения.

Соединения ванадия (IV), ниобия (IV), тантала (IV). Получены многочисленные соединения V^{+4} и сравнительно немного соединений Nb^{+4} и Ta^{+4} .

Диоксиды ЭO_2 образуются при восстановлении $\text{Э}_2\text{O}_5$ щавелевой кислотой (VO_2), водородом (NbO_2), углеродом (TaO_2). Нерастворимы в воде; VO_2 растворяется в кислотах и щелочах, NbO_2 и TaO_2 не растворяются.

Для V^{+4} известны многочисленные анионные соединения, содержащие VO_3^{2-} , $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$, $[\text{VOF}_4]^{2-}$. Значительно меньше катионных соединений, среди них распространены соединения, содержащие группу ванадила VO^{2+} . В водных растворах эта группа

гидратирована и входит в состав аквакомплекса $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Этот комплекс образуется при растворении VO_2 в кислотах:



Реакции VO_2 со щелочами приводят к образованию ванадатов (IV), например

$$4\text{VO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}.$$

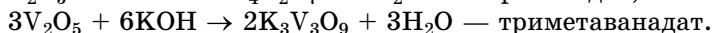
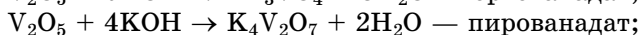
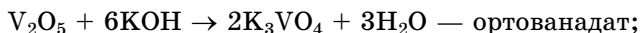
При действии щелочей на растворы солей ванадила образуется гидроксид ванадила $\text{VO}(\text{OH})_2$.

Тетрахлорид VCl_4 получают прямым синтезом или хлорированием некоторых соединений. Легко гидролизуется с образованием хлорида ванадила VOCl_2 .

Тетрахлориды ниобия (IV) и тантала (IV) получают восстановлением ЭCl_5 алюминием. TaCl_4 , в отличие от VCl_4 и NbCl_4 , является сильным восстановителем.

Соединения ванадия (V), ниобия (V) и тантала (V). Соединения Э^{+5} наиболее устойчивы и разнообразны. Большинство соединений анионного типа, что говорит о преобладании кислотных свойств. Для Э^{+5} весьма характерны комплексные соединения, причем для ванадия наиболее типичны координационные числа 4 и 6, а для Nb и Ta — 6 и 7.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ получают при нагревании Э в среде O_2 и прокаливании на воздухе различных соединений. V_2O_5 растворяется в растворах щелочей с образованием различных ванадатов:



Состав образуемых ванадатов зависит от концентрации и pH раствора.

V_2O_5 растворяется также в концентрированных кислотах с образованием солей ванадила VO^{2+} .

Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в воде и кислотах не растворяются, с расплавленными щелочами образуют различные ниобаты и танталаты.

При действии на раствор ниобата (танталата) щелочного металла разбавленной кислоты образуются гидратированные оксиды $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ниобиевая и танталовая кислоты. Они малорастворимы в воде, хорошо — в HF , в растворах щелочей и концентрированной H_2SO_4 . Известны соли: $\text{M}^{+}\text{ЭO}_3$ (мета-), $\text{M}_3^{+}\text{ЭO}_4$ (орто-), $\text{M}_4^{+}\text{Э}_2\text{O}_7$ (пиро-), $\text{M}_7^{+}\text{Э}_5\text{O}_{16}$ (пента-) и $\text{M}_8^{+}\text{Э}_6\text{O}_{19}$ (гекса-) ниобаты и танталаты.

Среди галогенидов ЭГ_5 для ванадия получен только фторид, для Nb и Ta — соединения со всеми галогенами. В этом проявляется увеличение устойчивости соединений с высшей степенью окисления при переходе сверху вниз в подгруппе.

Пентагалогениды ЭГ_5 химически активны и легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов.

Известны также оксогалогениды ЭОГ_3 .

При взаимодействии ЭF_5 и ЭОГ_3 с KF образуются комплексные соединения, например $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{K}_3[\text{TaOF}_6]$.

Применение. Ванадий широко используется в металлургии в качестве легирующего элемента специальных сталей.

Ниобий и тантал благодаря таким свойствам, как высокая температура плавления, значительная коррозионная стойкость, механическая прочность и др., входят в состав быстрорежущих и коррозионностойких сталей.

Тантал применяется в химической промышленности в качестве заменителя золота, серебра и платины при изготовлении аппаратуры, стойкой к действию кислот, как катализатор при получении искусственных алмазов, при производстве специальных материалов, используемых в хирургии.

Сплавы, содержащие 90% тантала и 10% ниобия, выдерживают температуру $\sim 2300^\circ\text{C}$ и используются при изготовлении деталей сверхзвуковых самолетов, ракет, межпланетных станций.

Соединения ванадия используют как катализаторы при производстве серной кислоты и некоторых процессов органического синтеза.

Карбиды ниобия и тантала являются исключительно твердыми и термостойкими ($t_{\text{пл}} \text{NbC} \sim 3500^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} \text{TaC} \sim 3900^\circ\text{C}$).

17.5.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VI Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Подгруппу VI Б периодической системы образуют элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W и искусственно полученный 106-й элемент — сиборгий Sg.

Конфигурация валентных электронов атомов хрома и молибдена — $(n-1)d^5ns^1$, вольфрама — $5d^46s^2$. В атомах хрома и молибдена наблюдается «провал» электрона: один электрон с внешнего энергетического уровня переходит на d -подуровень предпоследнего уровня, но общее число валентных электронов у атомов элементов этой подгруппы равно шести.

Т а б л и ц а 25

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
VI Б подгруппы**

Свойство	Cr	Mo	W
Радиус атома, пм	127	139	140
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	6,77	7,10	7,98
Относительная электроотрицательность	1,7	1,9	1,9
Плотность твердого вещества, г/см ³	7,19	10,22	19,35
Температура плавления, °С	1875	2620	3395
Температура кипения, °С	2680	4630	5680
Стандартный электродный потенциал процесса $\vartheta^{3+} + 3\bar{e} = \vartheta$, В	−0,74	−0,20	−0,15

В соответствии с электронным строением эти элементы могут проявлять в соединениях степени окисления от +1 до +6. Соединения, в которых хром проявляет степени окисления +2, +3, +6, а молибден и вольфрам — +6, наиболее устойчивы.

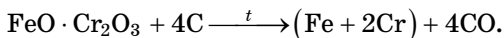
В таблице 25 приведены важнейшие свойства атомов и простых веществ элементов VI Б подгруппы. Радиусы атомов увеличиваются от хрома к вольфраму. Однако радиусы атомов молибдена и вольфрама вследствие лантаноидного сжатия отличаются незначительно. Этим и объясняется большое сходство молибдена и вольфрама по свойствам по сравнению с хромом.

Для комплексных соединений элементов данной подгруппы наиболее характерны координационные числа 4 и 6. Для молибдена и вольфрама в некоторых случаях координационное число равно 8. Элементы подгруппы VI Б в низших степенях окисления образуют катионные комплексы, а в высших степенях окисления — анионные.

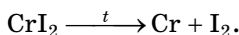
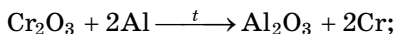
Нахождение в природе. Содержание хрома в земной коре — $8,3 \cdot 10^{-3}\%$; молибдена — $11 \cdot 10^{-4}\%$; вольфрама — $1,1 \cdot 10^{-4}\%$. Это редкие элементы и встречаются только в виде соединений. Основной минерал хрома — хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. К важнейшим минералам молибдена и вольфрама относятся молибденит MoS_2 , шеелит CaWO_4 и вольфрамит $\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$.

По содержанию в организме человека хром, молибден и вольфрам являются микроэлементами. Молибден относится к «металлам жизни» и является одним из важнейших биоэлементов. В биохимических процессах молибден участвует в степенях окисления +5 и +6. В этом состоянии он, как правило, образует устойчивые оксокомплексы.

Получение. Сырьем для получения хрома служит хромистый железняк. Для промышленных целей обычно получают не чистый хром, а его сплав с железом (феррохром):

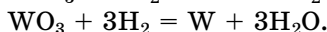
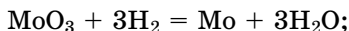


В чистом виде хром получают восстановлением оксида хрома (III) алюминием (алюминотермия) или термическим разложением непрочных соединений:



Его также можно получить электролизом растворов некоторых соединений хрома.

В качестве исходного сырья для получения молибдена и вольфрама используют MoS_2 и $\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$ соответственно. Эти руды сначала переводят в оксиды, а затем последние восстанавливают водородом:



При этом молибден и вольфрам выделяются в виде порошка. Компактный металл получают, прессуя порошок в стержни и затем нагревая их в атмосфере при температуре, близкой к $t_{\text{пл}}$.

Простые вещества. В компактном виде элементы подгруппы VI Б представляют собой серебристо-белые, блестящие металлы. Чистые металлы хорошо поддаются механической обработке, но даже следы примесей придают им хрупкость. Они очень твердые (царапают стекло), имеют высокие температуры плавления и кипения, значительно возрастающие при переходе от хрома к вольфраму. Вольфрам является самым тугоплавким металлом.

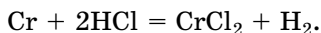
Химические свойства. При переходе от хрома к вольфраму химическая активность металлов уменьшается.

В ряду стандартных электродных потенциалов рассматриваемые элементы стоят перед водородом. Однако они при комнатной температуре мало реакционноспособны, так как на их поверхности образована тонкая, но очень прочная оксидная пленка.

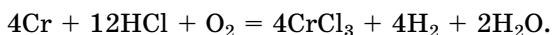
При комнатной температуре хром, молибден и вольфрам заметно взаимодействуют только с фтором, образуя при этом смесь фторидов.

Хром в азотной и концентрированной серной кислотах пассивируется, покрываясь защитной оксидной пленкой.

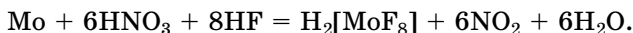
В хлороводородной и разбавленной серной кислотах хром растворяется с образованием солей хрома (II), например:



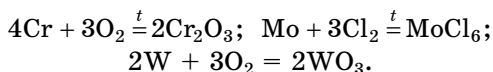
Если реакция протекает на воздухе, то получаются соли хрома (III):



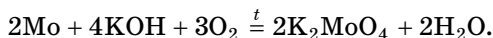
Молибден и вольфрам менее химически активны, чем хром. Не растворяются в азотной, хлороводородной и серной кислотах. Взаимодействуют только со смесью азотной и фтороводородной кислот, например:



При высокой температуре Cr, Mo и W взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, азотом, углеродом, бором и другими, менее активными неметаллами с образованием соединений в устойчивых степенях окисления, например:



Эти элементы в присутствии окислителей реагируют с расплавами гидроксидов щелочных металлов с образованием хроматов, молибдатов и вольфраматов, например:

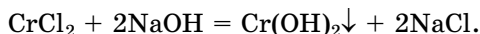


С водородом элементы VI Б подгруппы химически не взаимодействуют.

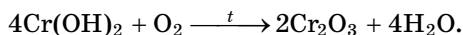
Соединения хрома (II). Для хрома эта степень окисления не является устойчивой. Поэтому соединения Cr (II) — сильные восстановители.

Оксид хрома (II) CrO — порошок черного цвета, нерастворимый в воде. Оксиду CrO соответствует гидроксид Cr(OH)₂.

Гидроксид Cr(OH)₂ — малорастворимое вещество желтого или коричневого цвета. Его можно получить так:

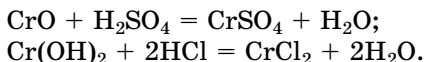


Cr(OH)₂ обладает только основными свойствами и является сильным восстановителем. При прокаливании на воздухе переходит в Cr₂O₃:



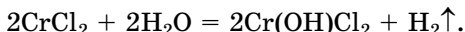
Осторожным обезвоживанием $\text{Cr}(\text{OH})_2$ в восстановительной атмосфере можно получить оксид CrO .

Соли хрома (II) получают, растворяя CrO или $\text{Cr}(\text{OH})_2$ в соответствующих кислотах, например:

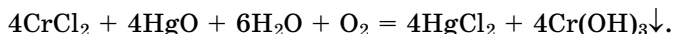


Самой устойчивой солью Cr (II) является ацетат $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Безводные соли Cr (II) — белого, а их водные растворы — голубого цвета.

Соли хрома (II) являются сильными восстановителями. Ион Cr^{2+} способен даже вытеснять водород из воды:



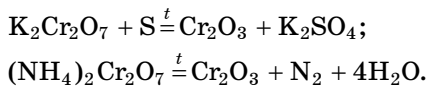
Соли Cr (II) в растворах легко окисляются кислородом воздуха, и поэтому их можно применять для поглощения кислорода. Так, например, водный раствор CrCl_2 используется в газовом анализе для количественного определения кислорода:



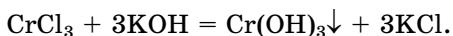
Для хрома (II) характерно координационное число 6. Обычно это соответствует образованию высокоспиновых комплексов.

Соединения хрома (III). Хром в степени окисления +3, в отличие от Mo (III) и W (III), образует многочисленные и разнообразные по природе соединения. Эта степень окисления для хрома наиболее устойчива.

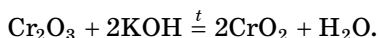
Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — зеленый порошок, нерастворимый в воде, химически инертен. Компактный Cr_2O_3 в воде, кислотах и щелочах не растворяется. Обычно Cr_2O_3 получают восстановлением или разложением дихроматов:



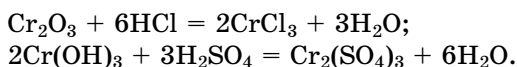
Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — плохо растворимое в воде вещество. Его получают действием водных растворов аммиака или щелочей (взятых в недостатке) на соли хрома (III), например:



Оксид и гидроксид хрома (III) — амфотерные соединения. Они взаимодействуют при сплавлении с основаниями, например:



С кислотами Cr_2O_3 (в высокодисперсном состоянии) и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ дают соли хрома (III):

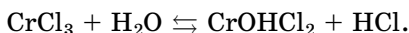


Гидроксид хрома (III), взаимодействуя с растворами щелочей, образует гидроксохромиты:

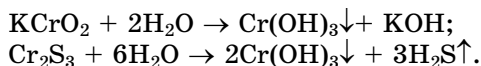


Мета- и ортохромиты, являющиеся солями соответствующих кислот HCrO_2 (метахромистая) и H_3CrO_3 (ортохромистая), образуются при сплавлении Cr_2O_3 со щелочами или содой.

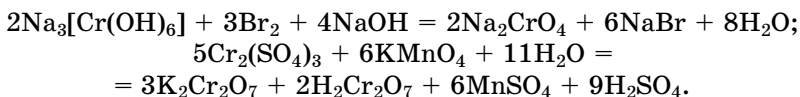
Все растворимые соли хрома (III) в водных растворах подвергаются гидролизу, например:



Соли слабых кислот Cr (III) — хромиты, а также сульфиды и карбонаты хрома (III) гидролизуются нацело:



Для соединений Cr (III), так же как и для соединений Cr (II), характерно проявление восстановительных свойств. Под действием окислителей они переходят в соединения хрома (VI). В щелочной среде образуются хроматы, а в кислой — дихроматы, например:



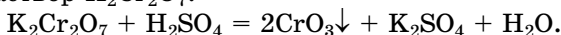
Для Cr (III) характерны многочисленные комплексные соединения, в которых, за редким исключением, проявляется координационное число 6. Наиболее многочисленными являются комплексы с аммиаком в качестве лигандов.

Соединения хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI). Элементы VI Б подгруппы в степени окисления +6 образуют очень много соединений.

Устойчивость однотипных производных этих элементов в ряду Cr (VI)—Mo (VI)—W (VI) увеличивается.

Оксиды. Хром, молибден и вольфрам образуют оксиды ЭO_3 .

Оксид хрома (VI) получают при действии $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ на насыщенный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

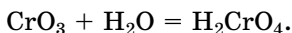


Оксиды молибдена (VI) и вольфрама (VI) получают окислением металлов кислородом при нагревании.

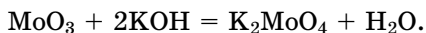
CrO_3 хорошо растворим в воде, MoO_3 — малорастворим, а WO_3 практически в ней не растворяется. MoO_3 и WO_3 плохо растворяются и в кислотах, однако растворимы в растворах щелочей.

CrO_3 , MoO_3 и WO_3 — типичные кислотные оксиды.

Так, CrO_3 легко растворяется в воде, образуя хромовую кислоту:



Кислотная природа MoO_3 и WO_3 проявляется при взаимодействии их со щелочами, например:



В ряду CrO_3 – MoO_3 – WO_3 кислотные свойства ослабевают.

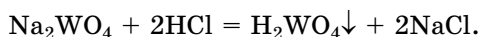
Оксид хрома (VI) — малопрочное соединение, очень сильный окислитель. Его взаимодействие с органическими веществами часто протекает со взрывом.

Гидроксиды. Рассматриваемые элементы образуют *изополи-кислоты*, а для молибдена и вольфрама характерно еще образование *гетерополиокислот* (полиокислоты, содержащие в анионе, кроме соответствующего металла, еще и другой элемент, которым может быть Si, P, B и др.). Тенденция к полимеризации растет от хрома к вольфраму. Больше всего разнообразных изополисоединений образует W (VI).

Изополиокислоты Cr (VI) $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) образуются при растворении CrO_3 в воде. Состав кислот зависит от условий (температура, pH, концентрация, время взаимодействия). Чем концентрированней раствор, тем больше степень конденсации (больше n). Соли изополиокислот известны только в растворе.

Наибольшее значение имеют хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты. Это сильные кислоты. Их растворы очень токсичны.

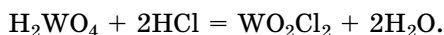
Молибденовая и вольфрамовая кислоты H_2MoO_4 и H_2WO_4 образуются при подкислении растворов солей этих кислот:



Эти кислоты в обычных условиях твердые малорастворимые вещества.

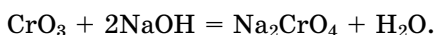
В ряду H_2CrO_4 – H_2MoO_4 – H_2WO_4 сила кислот уменьшается, а устойчивость растет. Молибденовая и вольфрамовая кислоты

проявляют заметные признаки амфотерности — взаимодействуют с сильными кислотами, например:

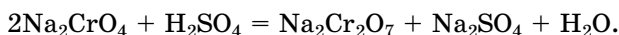


Соли кислородных кислот. Соли хромовых кислот H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ называются соответственно хроматами и дихроматами.

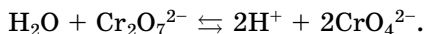
Хроматы получают при взаимодействии CrO_3 (или растворов хромовых кислот) со щелочами (или водным раствором аммиака):



Дихроматы образуются при действии на хроматы кислот, например:



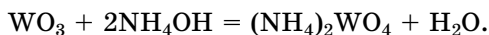
Растворы дихроматов имеют кислую реакцию, что объясняется взаимодействием иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой:



Следовательно, в кислой среде равновесие смещено влево, а при разбавлении или в щелочной среде — вправо.

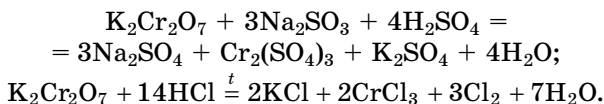
Почти все хроматы имеют желтую окраску, дихроматы — оранжевую. Из хроматов растворимы в воде соли натрия, калия, магния и кальция. Дихроматы растворимы практически все.

Соли молибденовой и вольфрамовой кислот — молибдаты и вольфраматы. Они часто имеют сложный состав. Их получают так же, как и хроматы, например:



В воде растворимы только молибдаты и вольфраматы натрия и калия.

Окислительные свойства проявляют только производные хрома (VI). Хроматы и дихроматы — сильные окислители. Их широко используют для окисления различных веществ. Особенно хорошо окислительные свойства проявляются в кислой среде. Так, при комнатной температуре они окисляют HI , H_2S , H_2SO_3 и их соли, а при нагревании — HBr и даже HCl , например:



Смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 (в соотношении 1:1) широко используют как сильное окислительное моющее средство. Ее называют «хромпик».

Отметим, что для Cr, Mo и W в степени окисления +6 характерно образование пероксосоединений. Получен, например, пероксид CrO_5 , имеющий строение $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$.

Известны гексагалогениды MoF_6 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 . Их получают при взаимодействии молибдена или вольфрама с избытком галогена. Получены также оксогалогениды MoOF_4 ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}$), WO_4 , CrO_2F_2 , MoO_2F_2 ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и сульфиды MoS_3 , WS_3 .

Для хрома (VI) в комплексных соединениях характерно координационное число 4 и, как правило, его анионные комплексы имеют тетраэдрическое строение.

Координационные числа молибдена (VI) и вольфрама (VI) разнообразнее. Сравнительно более устойчивы координационные числа 4 и 6.

Применение. Элементы VI Б подгруппы находят широкое применение в промышленности для производства специальных марок сталей и сплавов. Их вводят как легирующие добавки. Сталь, содержащая 13% хрома, является нержавеющей. При меньшем содержании хрома сталь приобретает высокую твердость и прочность.

Стали, содержащие Mo и W, сохраняют прочность при высоких температурах.

Все большее значение в последнее время приобретают различные композиционные материалы, содержащие Cr, Mo и W, в том числе *керметы*, включающие в себя керамику и металл.

Из производных, которые образуют эти элементы, главным образом применяются соединения хрома. Оксид хрома CrO_3 используется для хромирования изделий, а Cr_2O_3 как абразив, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ применяют для дубления кожи, в производстве спичек, красок, взрывчатых веществ, PbCrO_4 и SrCrO_4 используют как компоненты масляных красок.

Молибден является важнейшим микроэлементом растений. С его участием биологически активные вещества растений обеспечивают мягкую фиксацию азота (превращают его в аммиак или азотсодержащие продукты). Поэтому соединения молибдена используются в производстве удобрений. Так, например, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ — важный компонент многих микроудобрений.

Молибден входит в состав ряда окислительно-восстановительных ферментов (например, ксантиноксидазы, альдегидоксидазы) и играют важную роль в протекании биохимических процессов.

Оксиды MoO_3 и WO_3 используют в производстве керамики и эмалей. Карбиды MoC и WC идут на изготовление режущего инструмента.

Многие соединения хрома, молибдена и вольфрама служат катализаторами, некоторые из них — полупроводниковыми материалами.

Металлический хром не токсичен, а соединения Cr (III) и Cr (VI) токсичны и, следовательно, опасны для здоровья человека (всего 0,3 г дихромата калия вызывают летальный исход). Соединения Cr (VI) обладают еще и канцерогенными свойствами. Их используют как фунгициды (протравливающие вещества).

17.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VII Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Побочную подгруппу VII Б периодической системы элементов Д. И. Менделеева составляют марганец Mn, технеций Tc, рений Re и борий Bh. Технеций и борий получены искусственным путем. Последний получен совсем недавно и еще недостаточно изучен.

Строение валентных электронных оболочек атомов элементов этой подгруппы $(n - 1)d^5ns^2$. Эти элементы — полные электронные аналоги.

Для марганца известны производные, отвечающие всем положительным степеням окисления. Технеций и рений проявляют в соединениях степени окисления от +2 до +7. Однако относительная стабильность этих производных довольно различается. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4 и +7. Для технеция типичными являются степени окисления +4 и +7. Рений образует наиболее устойчивые производные в высшей степени окисления +7.

Соединения элементов VII Б подгруппы в низших степенях окисления проявляют, как и в случае других *d*-элементов, восстановительные свойства, а соединения этих элементов в высших степенях окисления — окислительные и кислотные свойства.

В комплексных соединениях для марганца наиболее типичны координационные числа 4 и 6, а для технеция и рения — 7, 8, 9.

Сведения о свойствах атомов и простых веществ приведены в таблице 26.

Атомный радиус увеличивается от Mn к Tc. У рения, вследствие лантаноидного сжатия, радиус атома практически такой же, как и у технеция. Поэтому следует ожидать, что свойства Re и Tc будут сходны между собой.

Т а б л и ц а 26

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
VII Б подгруппы**

Свойство	Mn	Tc	Re
Радиус атома, пм	130	136	137
Энергия ионизации $\Theta \rightarrow \Theta^+ + \bar{e}$, эВ	7,44	7,28	7,88
Относительная электроотрицательность	1,5	1,9	1,9
Плотность твердого вещества, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура плавления, °С	1245	2200	3190
Температура кипения, °С	2080	4600	5600
Стандартный электродный потенциал процесса $\Theta^{2+} + 2\bar{e} = \Theta$, В (для Re: Θ^{3+}/Θ)	-1,18	0,40	0,30

Нахождение в природе. Марганец — довольно распространенный элемент в природе. Содержание его в земной коре — $9 \cdot 10^{-2}\%$. Рения в земной коре — $7 \cdot 10^{-7}\%$. Это один из наиболее редких и рассеянных элементов.

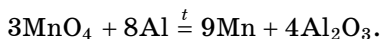
Технеций и борий в природе не встречаются. Их получают искусственно. Кстати, Тс — первый элемент, полученный искусственным путем в 1937 г. Его существование было предсказано еще Д. И. Менделеевым.

Основным природным соединением марганца является пиролюзит $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Большое значение имеют также минералы гаусманит Mn_3O_4 , браунит $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$, марганцевый шпат MnCO_3 и марганцевый колчедан MnS_2 . Россия располагает значительными запасами марганца.

Рений собственных минералов не образует и содержится в качестве примеси в рудах различных металлов.

Из элементов VII Б подгруппы только марганец является биогенным элементом и одним из металлов жизни, необходимых для нормальной деятельности живых организмов. В организме взрослого человека содержится $1,6 \cdot 10^{-5}\%$ марганца. Там он образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, аминокислотами, может входить и в состав неорганических соединений организма (MnMgP_2O_7).

Получение. Марганец получают восстановлением из его оксидов в электрических печах:



Этот способ экономичен, но дает не очень чистый технический марганец. Чистый марганец получают либо электролизом раство-

ра MnSO_4 , либо очисткой технического марганца с помощью электрохимического рафинирования и вакуумной переплавки.

Рений выделяют из отходов медного и молибдено-вольфрамового производства. Отходы вначале подвергают окислительному обжигу. При этом Re переходит в Re_2O_7 . Последний затем превращают в KReO_4 , очищают и восстанавливают водородом при нагревании:



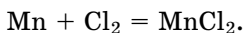
Технеций и борий получают в ядерных реакторах при реакциях деления ядерного горючего.

Простые вещества. Марганец, технеций и рений в компактном состоянии представляют собой тугоплавкие металлы серебристо-белого цвета. Для марганца характерен полиморфизм. В ряду $\text{Mn}-\text{Tc}-\text{Re}$ уменьшаются твердость и хрупкость, а температура плавления и плотность возрастают. По тугоплавкости рений уступает лишь вольфраму.

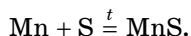
Химические свойства. Реакционная способность простых веществ уменьшается в ряду $\text{Mn}-\text{Tc}-\text{Re}$. По химической активности марганец значительно отличается от технеция и рения. Это довольно активный металл.

Все три металла устойчивы на воздухе в обычных условиях. Устойчивость марганца объясняется образованием на поверхности защитной пленки Mn_2O_3 . По этой же причине марганец устойчив на воздухе и при нагревании. С водой в интервале температур от 0 до 100°C эти металлы также практически не реагируют.

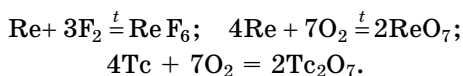
В обычных условиях с галогенами взаимодействует только марганец, при этом образуются солеобразные MnF_2 , например:



При нагревании марганец взаимодействует и со всеми другими неметаллами, например:



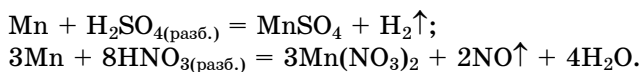
Технеций и рений с галогенами энергично взаимодействуют только при нагревании, с другими неметаллами — при сильном нагревании:



С водородом эти металлы не реагируют.

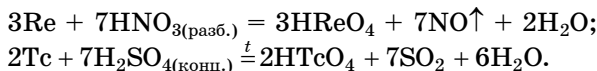
Образующиеся летучие оксиды Re_2O_7 и Tc_2O_7 , в отличие от Mn_2O_3 , не защищают металл от дальнейшего окисления.

Марганец взаимодействует с разбавленными кислотами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 , например:

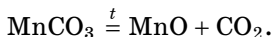


В холодных концентрированных серной и азотной кислотах марганец не растворяется (пассивируется).

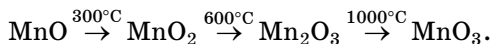
Менее активные металлы технеций и рений взаимодействуют только с азотной и серной (горячей, концентрированной) кислотами:



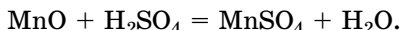
Соединения марганца (II). Оксид марганца (II) — зеленый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Его можно получить при прокаливании MnCO_3 в инертной атмосфере:



При нагревании на воздухе легко превращается в другие оксиды:

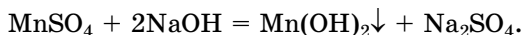


Оксид марганца (II) взаимодействует с растворами сильных кислот:

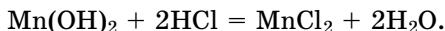


Гидроксид марганца (II) получают при действии щелочей на растворы солей Mn (II).

При этом малорастворимый $\text{Mn}(\text{OH})_2$ выпадает в виде белого осадка ($\text{IP} \approx 10^{-13}$):



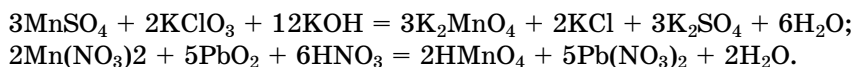
$\text{Mn}(\text{OH})_2$, как и MnO , — вещество основного характера, легко растворяется в кислотах:



Соли марганца (II) многочисленны. Большинство из них хорошо растворимы в воде. Малорастворимы MnS , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnCO_3 . Растворы солей Mn (II) окрашены в розовый цвет (цвет гидратированного иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Они устойчивы в кислой среде. В нейтральных растворах соли Mn (II) частично гидролизуются.

Соли марганца (II) проявляют свойства слабых восстановителей. Сильными окислителями они могут быть окислены до соединений марганца в более высоких степенях окисления. В ще-

лочной среде Mn^{2+} окисляется до MnO_4^{2-} , а в кислой — до MnO_4^- , например:



Mn (II) образует различные комплексные соединения. Для него характерно координационное число 6, что соответствует октаэдрическим структурам. Помимо аквакомплексов, Mn (II) образует гидросокомплексы, аммиакаты и ряд других комплексных соединений.

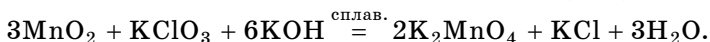
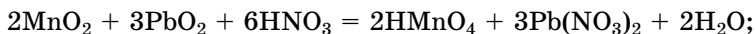
Соединения марганца (IV). Оксид марганца (IV) представляет собой черно-бурое твердое нерастворимое в воде вещество. MnO_2 — одно из немногих устойчивых соединений Mn (IV). Он легко получается при окислении низших и при восстановлении высших оксидов марганца.

MnO_2 — амфотерный оксид. Однако кислотные и основные свойства у него выражены очень слабо.

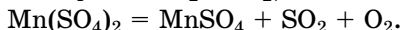
Оксид Mn (IV) обладает окислительно-восстановительной двойственностью. В кислой среде MnO_2 — сильный окислитель:



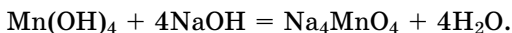
В реакциях с более сильными окислителями MnO_2 проявляет восстановительные свойства — переходит в соединения Mn (VI) или Mn (VII), например:



Гидроксид Mn (IV) в свободном виде не выделен. $\text{Mn}(\text{OH})_4$ в растворе проявляет, как и MnO_2 , амфотерные свойства. При взаимодействии с кислотами образует очень нестойкие простые соли, например, MnCl_4 и $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. Они при попытке их выделить разлагаются:

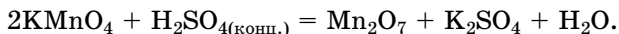


При взаимодействии со щелочами образуются манганиты, например:



Соединения марганца (VII), технеция (VII) и рения (VII). Устойчивость соединений, образуемых этими элементами в степени окисления +7, в ряду Mn–Tc–Re повышается.

Оксиды. Все рассматриваемые элементы образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_7$. Оксид марганца (VII) — неустойчивая маслянистая зеленая жидкость. Его можно получить только косвенным путем при взаимодействии KMnO_4 и концентрированной H_2SO_4 :



В обычных условиях разлагается со взрывом:

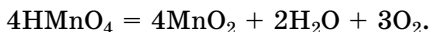


Оксид технеция (VII) и оксид рения (VII) — твердые кристаллические вещества желтого цвета. В отличие от Mn_2O_7 , устойчивы. Их получают непосредственным окислением простых веществ.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_7$ проявляют кислотные свойства — энергично взаимодействуют с водой, образуя соответствующие кислоты HЭO_4 .

Гидроксиды. В водных растворах HЭO_4 проявляют себя как сильные кислоты. В ряду HMnO_4 – HTcO_4 – HReO_4 сила кислот закономерно уменьшается, а устойчивость увеличивается.

Марганцевая кислота HMnO_4 неустойчива, существует лишь в растворах с концентрацией не более 20%. HMnO_4 разлагается с выделением кислорода:



Технециевая и рениевая кислоты более устойчивы.

Соли кислородсодержащих кислот. Кислоты HЭO_4 образуют соли — перманганаты, пертехнетаты и перренаты. Большинство солей хорошо растворимы в воде.

Перманганаты при растворении в воде образуют растворы красно-фиолетового цвета.

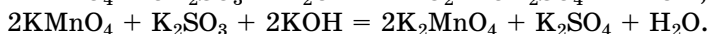
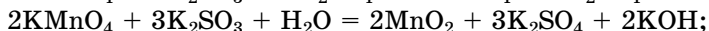
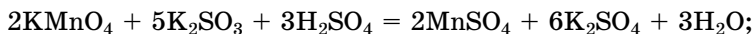
При нагревании перманганаты разлагаются:



Пертехнетаты и перренаты, в отличие от перманганатов, плавятся не разлагаясь.

Соединения элементов в степени окисления +7 проявляют окислительные свойства, причем в разной степени.

Производные Mn (VII) являются сильными окислителями. В качестве примера приведем реакции с участием перманганата калия в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной):



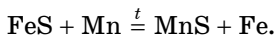
Эти примеры показывают, что продукты восстановления Mn (VII) зависят от кислотности среды. Перманганаты как сильные окислители широко используются в аналитической практике (метод перманганатометрии).

Соединения технеция (VII) — менее сильные окислители. В реакциях они восстанавливаются до технеция (IV), например:



Соединения рения (VII) — слабые окислители.

Применение. Из элементов VII Б подгруппы наибольшее практическое значение имеет марганец. Большая его часть идет на производство высококачественных сталей. Добавка Mn к стали и другим сплавам придает им повышенную стойкость к ударам и истиранию, ценные электротехнические свойства и др. С его помощью из расплавленной стали удаляют серу, придающую сплаву хрупкость:



Сульфид MnS не растворяется в металлах и уходит в шлак.

Перманганат калия KMnO_4 применяют как окислитель во многих химических процессах. Он находит применение как отбеливатель и как дезинфицирующее средство.

MnCO_3 , MnCl_2 , MnSO_4 используют в производстве красителей и как стимуляторы роста растений в сельском хозяйстве.

Диоксид MnO_2 широко используют в качестве окислителя в химических источниках тока.

Соединения марганца входят в состав многих катализаторов.

Технеций пока не получил большого применения в промышленности. Это связано с его радиоактивностью и трудностью выделения.

Рений используется в металлургии. Его сплавы с вольфрамом, молибденом и танталом обладают жаропрочностью и тугоплавкостью. Из сплавов вольфрама с рением изготавливают термомпары для измерения температур от 0 до 2500°C .

Рений и его соединения широко используются в радиоэлектронике, а также в качестве катализаторов при окислении аммиака и метана, гидрирования этилена.

Кислородные соединения Mn (VII) вследствие высокой окислительной способности для организма человека являются ядом. Под действием этих соединений белки окисляются и свертываются (коагулируют). На этом основано, например, применение KMnO_4 в качестве наружного препарата, обладающего противомикробными и прижигающими свойствами.

17.7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VIII Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В восьмой побочной подгруппе периодической системы расположены три триады *d*-элементов и два искусственно полученных и еще мало изученных элемента. Это хассий Hs и мейтнерий Mt.

Изучение физических и химических свойств элементов VIII Б подгруппы показало, что элементы, образующие первую триаду (железо, кобальт и никель), очень сходны между собой, с одной стороны, а с другой — сильно отличаются от элементов следующих триад. Поэтому их обычно выделяют в *семейство железа*. Остальные шесть стабильных элементов объединяют в *семейство платины*.

СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА

Общая характеристика. Строение валентных электронных оболочек атомов элементов, входящих в семейство железа, таково: Fe — $3d^64s^2$; Co — $3d^74s^2$; Ni — $3d^84s^2$.

В таблице 27 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ элементов семейства железа.

Элементы семейства железа имеют близкие по значению радиусы атомов. В электрохимическом ряду напряжений эти элементы стоят перед водородом.

Для них наиболее типичны степени окисления +2 и +3. При этом у железа степень окисления +3 значительно устойчивее. У кобальта обе степени окисления одинаково устойчивы, а у никеля более стабильна степень окисления +2. При определенных условиях элементы могут проявлять и другие степени окисления.

Т а б л и ц а 27

**Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов
семейства железа**

Свойство	Fe	Co	Ni
Радиус атома, пм	126	125	124
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	7,89	7,87	7,63
Относительная электроотрицательность	1,83	1,88	1,91
Плотность твердого вещества, г/см ³	7,87	8,84	8,91
Температура плавления, °С	1539	1494	1455
Температура кипения, °С	2870	2960	2900
Стандартный электродный потенциал процесса $\vartheta^{2+} + 2\bar{e} = \vartheta$, В	–0,440	–0,277	–0,250

Все элементы этого семейства — сильные комплексообразователи. Для них характерны координационные числа 6 и 4. Для железа в основном характерны октаэдрические комплексы. Для никеля и особенно кобальта известны как октаэдрические, так и тетраэдрические комплексы.

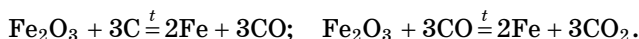
Нахождение в природе. Содержание железа в земной коре — 4,65%, кобальта — $4 \cdot 10^{-3}\%$, никеля — $8 \cdot 10^{-3}\%$. Железо по распространенности находится на четвертом месте после кислорода, кремния и алюминия.

В природе эти элементы встречаются в виде соединений. Исключением является железо в свободном состоянии метеоритного происхождения. Большая часть железа земной коры содержится в различных алюмосиликатах и различных рудах (пирит FeS_2 , магнетит Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

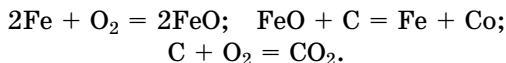
Важнейшими минералами кобальта и никеля являются кобальтин CoAsS , железо-никелевый колчедан $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, никелин NiS и др.

По содержанию в организме человека железо ($7 \cdot 10^{-3}\%$) и кобальт ($2 \cdot 10^{-6}\%$) относятся к микроэлементам и являются одними из важнейших биогенных элементов.

Получение. В промышленных целях используют железо, содержащее до 6% углерода. Сплав, имеющий в своем составе до 2% углерода, называют *сталью*, а содержащий 2–6% — *чугуном*. Вначале восстанавливают железную руду при избытке углерода и получают чугун:



Затем выплавляют сталь — удаляя из чугуна избыток углерода и других примесей. Удаление примесей основано на реакциях их окисления кислородом или оксидом железа (II) в расплаве:

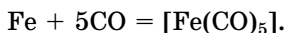


Никель и кобальт получают из сульфидных и арсенидных руд. Путем окислительного обжига эти руды вначале переводят в оксиды, которые потом восстанавливают до металла углем в электропечах:

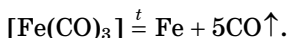


Чистые железо, кобальт и никель получают электролизом солей или восстановлением их оксидов водородом. Техническое

железо также очищают карбонильным методом, в основе которого лежит реакция соединения железа с оксидом углерода (II):



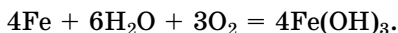
Жидкий карбонил железа легко отделяется от примесей перегонкой. Затем его нагревают. При 250°C карбонил разлагается с образованием чистого железа



Все три металла — *ферромагнитны* (самопроизвольно намагничиваются даже в отсутствие внешнего магнитного поля).

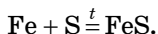
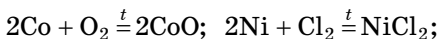
Химические свойства. Железо, кобальт и никель — металлы, имеющие среднюю химическую активность. В ряду Fe—Co—Ni она понижается.

В отсутствие влаги эти металлы не реагируют даже с активными неметаллами. Железо во влажном воздухе окисляется (ржавление железа) за счет образования на поверхности рыхлого слоя смеси оксидов и гидроксидов переменного состава, не защищающего поверхность от дальнейшего разрушения. Схематически этот процесс можно представить так:



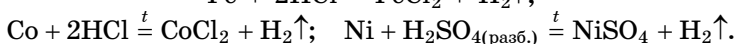
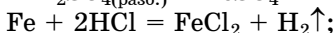
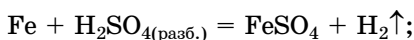
Кобальт и никель более устойчивы к коррозии, что согласуется с их положением в ряду стандартных электродных потенциалов.

При нагревании металлы семейства железа реагируют с кислородом, галогенами, азотом, серой и другими неметаллами, например:



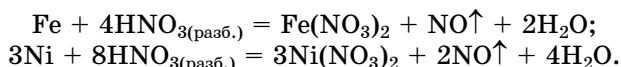
Отметим одну интересную особенность. Fe, Co и особенно Ni при невысоких температурах устойчивы к действию фтора из-за образования нелетучих фторидов на поверхности металла. Никель не разрушается фтором даже при температуре красного каления. Из него изготавливают аппаратуру для проведения работ в атмосфере фтора.

С разбавленными кислотами HCl, H₂SO₄ железо реагирует в обычных условиях, а кобальт и никель — при нагревании:



Соли Э (III) не получают, так как металл и водород в момент выделения восстановили бы их до Э (II).

Разбавленная азотная кислота окисляет их до нитратов металлов в устойчивых степенях окисления:

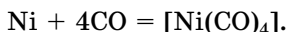


При действии концентрированных кислот H_2SO_4 и HNO_3 все металлы покрываются защитной пленкой (пассивируются).

Элементы семейства железа стойки к растворам и даже расплавам щелочей. Это связано с тем, что их оксиды почти не проявляют амфотерных свойств.

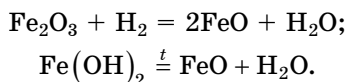
С водородом Fe, Co и Ni не образуют стехиометрических соединений. Однако они хорошо поглощают водород, лучше — в мелкодисперсном состоянии.

Для железа, кобальта и особенно никеля характерно образование карбониллов, например:

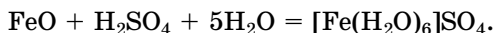


Соединения железа (II), кобальта (II) и никеля (II).

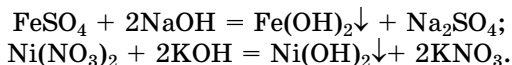
Оксиды. Все элементы образуют оксиды ЭО. Их можно получать восстановлением оксидов Э (III) или термическим разложением солей и гидроксидов без доступа воздуха, например:



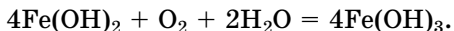
Оксиды FeO (черный), CoO и NiO (зеленые) — твердые вещества, имеют кристаллическую решетку NaCl и являются нестехиометрическими соединениями. Приведенные формулы приближенно отражают их состав. Они не растворяются в воде и не взаимодействуют с нею и с растворами щелочей. Хорошо растворяются в растворах кислот с образованием аквакомплексов, придающих раствору зеленую окраску, например:



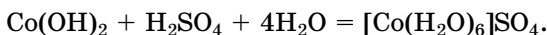
Гидроксиды. При добавлении щелочей к растворам, содержащим Э^{2+} , выпадают в осадок гидроксиды: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (бесцветный), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розовый), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленый), например:



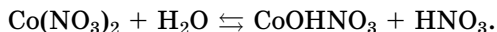
$\text{Э}(\text{OH})_2$ — слабые основания. Амфотерность их выражена очень слабо. На воздухе $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ устойчивы, а гидроксид железа (II) окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



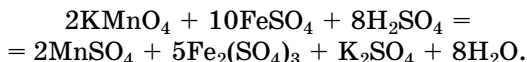
Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ легко взаимодействуют с кислотами с образованием аквакомплексов, например:



Соли кислородсодержащих кислот. Элементы в степени окисления +2 образуют многочисленные соли. Большинство солей хорошо растворимы в воде (нитраты, сульфаты, галогениды, перхлораты и др.). Растворы солей железа (II) бесцветны. Растворы солей кобальта (II) и никеля (II) окрашены соответственно в розовый и зеленый цвета. Они имеют $\text{pH} < 7$ в результате протекающего обратимого гидролиза, например:

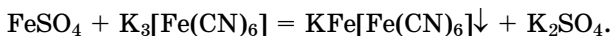


Соли железа (II) под действием окислителей проявляют восстановительные свойства. Если реакция проходит в кислой среде, то они превращаются в соли железа (III), например:



Восстановительные свойства ионов в растворе в ряду $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ уменьшаются. У солей никеля (II) они практически отсутствуют.

Наличие ионов Fe^{2+} в растворе можно определить. Качественная реакция на эти ионы основана на действии комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое называется красной кровяной солью. В результате выпадает осадок темно-синего цвета (берлинская лазурь):

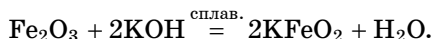
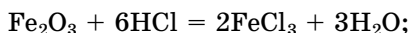


В соединение $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ железо входит в двух степенях окисления (+2 и +3).

Соединения железа (III), кобальта (III) и никеля (III).

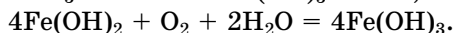
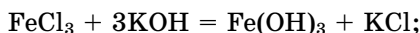
Оксиды. Элементы в этой степени окисления образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$. Устойчив лишь Fe_2O_3 . Оксиды кобальта (III) и никеля (III) неустойчивы и склонны к разложению с отщеплением кислорода.

Оксид железа (III) проявляет амфотерные свойства. Он взаимодействует с кислотами и со щелочами при их расплавлении:



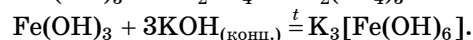
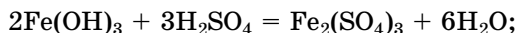
Гидроксиды. Э(ОН)₃ известны для всех элементов семейства железа. Их основные функции выражены слабее, чем у Э(ОН)₂.

Гидроксид железа (III) (точнее, Fe₂O₃ · xH₂O) малорастворим в воде. Его можно получить действием щелочей на соли Fe (III) или окислением Fe(ОН)₂ кислородом воздуха:

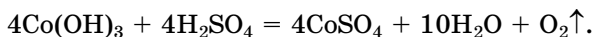


Гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) получают окислением Co(ОН)₂ и Ni(ОН)₂ сильными окислителями.

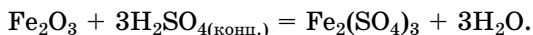
Co(ОН)₃ и Ni(ОН)₃ — основные гидроксиды. Fe(ОН)₃ — амфотерен, с преобладанием основных свойств. Взаимодействует с кислотами и концентрированными растворами щелочей:



Реакция гидроксидов Co(ОН)₃ и Ni(ОН)₃ с кислотами сопровождается их восстановлением до Co (II) и Ni (II), например:



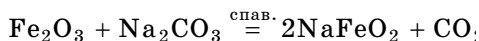
Соли кислородсодержащих кислот. Важнейшими солями этих элементов в степени окисления +3 являются сульфаты и нитраты. Сульфат железа (III) можно получить по реакции:



Сульфат кобальта (III) неустойчив, а сульфат никеля (III) не получен.

Из нитратов Э (III) известен только Fe(NO₃)₃, который образуется при растворении металла в 25% HNO₃.

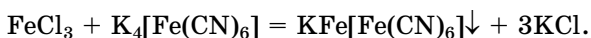
При сплавлении Fe₂O₃ с карбонатами калия или натрия образуются ферриты — соли не полученной в свободном состоянии железистой кислоты HFeO₂, например:



Соли Э (III) гидролизуются сильнее, чем соли Э (II). При этом в растворе образуются различные полиядерные комплексы.

Присутствие ионов Fe³⁺ в растворе можно определить, применяя желтую кровяную соль — комплексное соединение K₄[Fe(CN)₆].

О присутствии соединений Fe (III) судят по образованию осадка темно-синего цвета:



Элементы семейства железа (III) склонны образовывать различные комплексные соединения. Известно очень много комплексов Co (III). Они устойчивы, в отличие от комплексов Co (II). Комплексов Fe (III) известно меньше, а Ni (III) — совсем мало. В комплексных соединениях Fe (III) и Co (III) могут входить как в состав катиона, так и в состав аниона. Координационное число элементов, как правило, равно 6.

Кроме того, для железа (III) известны галогениды $\text{Fe}\Gamma_3$, где $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Кобальт (III) образует аналогичные соединения с фтором и хлором. Никель (III) тригалогенидов вообще не образует.

В заключение отметим, что соединения Fe (III) устойчивее, чем соединения Co (III) и тем более Ni (III), и проявляют менее ярко выраженную окислительную способность.

Применение. Железо и сплавы на его основе являются основой современной техники. Его производят примерно в 15 раз больше, чем всех остальных металлов вместе взятых.

Кобальт и никель — важные легирующие добавки в сталях. Широко известны такие сплавы, как нихром, мельхиор и др. Первый сплав содержит Ni и Cr, а второй — Ni и Cu.

Металлы семейства железа и их соединения часто используют в качестве катализаторов. Например, губчатое железо — основа катализатора синтеза аммиака. Мелко раздробленный никель — катализатор гидрирования органических соединений, в частности, жиров. Никель применяют для гальванического покрытия металлов. Эти покрытия отличаются высокой стойкостью к коррозии и имеют красивый внешний вид.

FeS_2 используют в производстве серы и серной кислоты. Fe_2O_3 и его производные (ферриты) применяют в радиоэлектронике как магнитные материалы, в производстве желтых, красных и коричневых красок, керамики, эмалей, цемента. Оксиды CoO и NiO — красители стекла и керамики.

FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос) и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (никелевый купорос) используют как электролиты в гальванотехнике и как ядохимикаты в сельском хозяйстве. Кобальтовый купорос $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяют в качестве микроудобрения.

Металлическое железо малотоксично, а соединения железа (II), железа (III) и железа (VI) в больших количествах опасны для здоровья.

Железо входит в состав таких важных с физиологической точки зрения соединений, как гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Так, гемоглобин — главная составная часть эритроцитов. Обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям. Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивают клеточное дыхание.

СЕМЕЙСТВО ПЛАТИНЫ

Общая характеристика. Структуры валентных электронных оболочек атомов элементов семейства платины разнообразны из-за возможности проскока ns -электронов на $(n - 1)d$ -орбитали: Ru — $4d^7 5s^1$; Rh — $4d^8 5s^1$; Pd — $4d^{10} s^0$; Os — $5d^6 6s^2$; Ir — $5d^7 7s^2$; Pt — $5d^9 6s^1$. Полными электронными аналогами являются Ru и Os, Rh и Ir, Pd и Pt. Поэтому наблюдается парное сходство физических и химических свойств этих элементов.

В таблице 28 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ элементов семейства платины.

Радиус атомов у всех шести элементов изменяется незначительно. Это обуславливает близость их свойств. Относительно высокие значения электроотрицательности говорят о малой химической активности этих элементов.

В электрохимическом ряду все рассматриваемые элементы стоят после водорода.

Элементы семейства платины в соединениях могут проявлять все степени окисления от 0 до +8. При этом наблюдается тенденция к понижению максимальных степеней окисления в горизонтальных рядах. В наиболее распространенных соединениях эти

Т а б л и ц а 28

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов семейства платины

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Радиус атома, пм	134	134	137	135	135	138
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	7,37	7,46	8,34	8,50	9,70	8,90
Относительная электроотрицательность	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2
Плотность твердого вещества, г/см ³	12,4	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Температура плавления, °С	2250	1960	1554	3030	2450	1769
Температура кипения, °С	4200	3700	2940	5000	4400	3800
Стандартный электродный потенциал процесса $\vartheta^{3+} + 2\bar{e} = \vartheta$, В (для Ir: ϑ^{3+}/ϑ)	0,45	0,60	0,98	0,70	1,00	1,20

элементы проявляют следующие степени окисления: рутений и осмий +4 и +8, родий и иридий +3 и +4, палладий +2, платина +2 и +4.

Элементы семейства платины являются очень хорошими комплексообразователями. В этом отношении они превосходят элементы семейства железа. В комплексных соединениях им соответствуют координационные числа 6 и 4.

Нахождение в природе. Металлы семейства платины относятся к редким элементам, их общее содержание в земной коре $\approx 10^{-6}\%$. Обычно они встречаются вместе в виде примесей в различных рудах других металлов (Fe, Cr, Cu, Ni), а также в виде самородков или россыпей. Собственные минералы для них не характерны — это рассеянные элементы.

Содержание в земной коре рутения — $5 \cdot 10^{-7}\%$, родия — $1 \cdot 10^{-7}\%$, палладия — $1 \cdot 10^{-6}\%$, осмия — $5 \cdot 10^{-6}\%$, иридия — $1 \cdot 10^{-7}\%$ и платины — $5 \cdot 10^{-7}\%$.

Получение. Платиновые металлы обычно получают, перерабатывая самородную платину, содержащую около 80% платины и 10% других платиновых металлов или так называемый *шлам* электролитического производства Cu и Ni. Последний представляет собой порошок, выпадающий в осадок при электролизе меди и никеля.

Получение платиновых металлов — довольно сложное многостадийное химическое производство. Это связано с трудностью разделения этих металлов из-за сходства их свойств. Обычно шлам растворяют в царской водке. При этом все металлы, кроме осмия, переходят в раствор в виде комплексных хлорометаллических кислот ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ и т. д.). Осмий, в виде нерастворимого OsO_4 , остается в осадке. Платину из раствора осаждают хлоридом аммония в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Далее последовательно выделяют остальные металлы этого семейства.

Простые вещества. В компактном состоянии все платиновые металлы представляют собой серебристо-белые металлы, внешне напоминающие серебро. Они тугоплавки, имеют высокую плотность. Осмий — самый тяжелый из всех металлов. По механическим свойствам платиновые металлы сильно различаются. Платина и палладий мягки и пластичны, иридий — твердый и прочный. Осмий и рутений — хрупкие.

Платиновые металлы, особенно палладий, поглощают водород, который с ними образует металлические твердые растворы. Например, один объем палладия может поглотить до 900 объемов водорода.

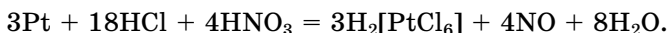
Химические свойства. В химическом отношении элементы семейства платины чрезвычайно устойчивы. Их, вместе с золотом и серебром, относят к *благородным металлам*.

В обычных условиях на металлы в компактном состоянии не действуют даже самые активные неметаллы.

При сильном нагревании платиновые металлы реагируют с кислородом, галогенами, серой, фосфором и другими простыми веществами, например:



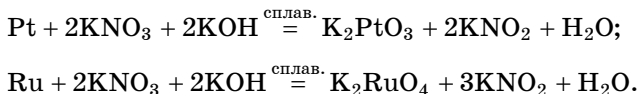
Элементы семейства платины устойчивы к действию кислот и щелочей. Платина растворяется в царской водке:



Палладий и осмий при нагревании растворяются в концентрированных азотной и серной кислотах.

Рутений, родий и иридий не реагируют с кислотами и «царской водкой» даже при нагревании.

Платиновые металлы взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей, например:



Отметим, что при переходе к дисперсному состоянию химическая устойчивость металлов семейства платины уменьшается.

Соединения элементов семейства платины. Элементы рутений и осмий образуют летучие оксиды RuO_4 , OsO_4 , а также RuO_2 , OsO_2 . Известны оксиды Rh_2O_3 и IrO_2 .

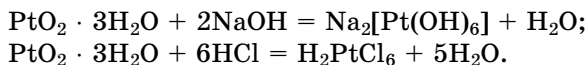
Единственным стабильным оксидом палладия является PdO . Платина при ее окислении кислородом образует смесь оксидов переменного состава.

Оксиды рутения и осмия имеют слабокислотный характер, а оксиды родия, палладия, иридия и платины — слабоосновной.

Для Ru , Os , Ir , Pt в степени окисления +4 могут быть получены соответствующие гидроксиды. Они существуют в форме $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2$ (для платины $n = 2, 3$). Известны $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

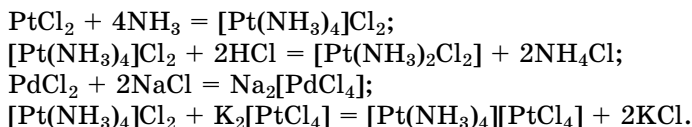
Оксиды и их гидратные производные химически нестабильны.

Гидроксиды Rh, Pd и Pt обладают амфотерным характером и растворяются в кислотах и щелочах, например:



Наиболее известными из производных элементов семейства платины являются H_2PtCl_6 , RuCl_3 , IrCl_3 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2 , OsO_4 .

Платиновые металлы имеют ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию. Наиболее изучены цианидные, аммиачные и галогенидные комплексы. Комплексные соединения могут быть катионного, анионного и нейтрального типов. Приведем несколько примеров получения комплексных соединений:



Применение. Платиновые металлы широко применяются в химической промышленности как катализаторы многих процессов. Для этих целей используют как сами металлы, несмотря на то, что это дорого, так и их сплавы (Au–Pd, Pt–Rh, Pt–Ir и т. д.). Из платиновых металлов изготавливают химически стойкие изделия, хирургические инструменты, термопары для измерения высоких температур, тончайшую проволоку и др.

Некоторые соединения платины используются в медицине. Установлено, что цис-изомер дихлородиамминплатины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ оказывает лечебное действие при онкологических заболеваниях. Противоопухолевой активностью обладают и другие комплексы, содержащие в качестве лигандов амины и хлорид-ионы.

17.8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ I Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Подгруппу I Б периодической системы Д. И. Менделеева составляют медь Cu, серебро Ag и золото Au.

Строение валентных электронных оболочек атомов меди, серебра и золота $(n-1)d^{10}ns^1$. В этих атомах происходит «провал» одного *s*-электрона, в результате чего на *d*-оболочке оказывается не девять, а десять электронов. Это объясняется тем, что образующаяся структура более устойчива, чем структура $(n-1)d^9ns^2$.

Т а б л и ц а 29

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов I Б подгруппы

Свойство	Cu	Ag	Au
Радиус атома, пм	128	144	144
Энергия ионизации $\Theta \rightarrow \Theta^+ + \bar{e}$, эВ	7,73	7,57	9,23
Относительная электроотрицательность	1,9	1,9	2,1
Плотность твердого вещества, г/см ³	8,96	10,50	19,30
Температура плавления, °С	1083	960,5	1063
Температура кипения, °С	2543	2167	2880
Стандартный электродный потенциал процесса $\Theta^{3+} + 3e = \Theta$, В	0,52	0,80	1,70

В образовании химической связи могут принимать участие и электроны с *d*-оболочки. Поэтому элементы I Б подгруппы проявляют в соединениях степени окисления не только +1, но и +2, +3 (золото также +4, +5 и +7). Однако для меди наиболее устойчивы степени окисления +1 и +2, для серебра — +1, а золота — +1 и +3.

В таблице 29 приведены основные характеристики свойств атомов и простых веществ рассматриваемых элементов.

Сравнивая представленные данные с аналогичными величинами для щелочных металлов, можно отметить, что радиусы атомов Cu, Ag и Au меньше, чем радиусы атомов I А подгруппы. Это определяет большую плотность и высокие температуры плавления рассматриваемых металлов. Энергия ионизации также выше. Все это приводит к большим различиям в химических свойствах металлов обеих подгрупп.

Элементы I Б подгруппы — хорошие комплексообразователи, как и элементы подгруппы VIII Б. Наиболее характерные координационные числа в этой подгруппе: 2, 3, 4.

Нахождение в природе. Массовая доля меди в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-3}\%$, серебра — $7 \cdot 10^{-6}\%$, Au — $5 \cdot 10^{-8}\%$. Медь и серебро встречаются в земной коре главным образом в виде сульфидов.

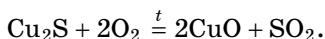
Важнейшие минералы, содержащие медь: CuFeS₂ (халькопирит), Cu₂S (медный блеск), CuS (ковеллин), (CuOH)₂CO₃ (малахит).

Главный минерал серебра Ag₂S (аргентит) встречается очень редко. Обычно он в виде примеси находится в сульфидах свинца, цинка и меди.

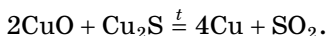
Золото встречается в природе преимущественно в самородном состоянии, в виде вкраплений в кварц.

Медь относится к жизненно необходимым микроэлементам, постоянно содержащимся в организме человека. Серебро и золото — примесные микроэлементы. Общая масса меди в организме взрослого человека — около 100 мг ($10^{-4}\%$), серебра — 1 мг ($10^{-6}\%$), золота — 10 мг ($10^{-5}\%$).

Получение. Чаще всего медь получают, перерабатывая сульфидные руды. Для этого сульфид меди, например Cu_2S , сначала подвергают окислительному обжигу

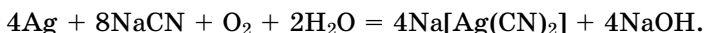


К образовавшемуся CuO добавляют новую порцию сульфида. При высокой температуре осуществляется реакция



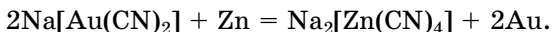
Полученный таким образом технический металл содержит до 98% Cu . Если его подвергнуть электрорафинированию, то можно получить чистую электролитическую медь (99,99% Cu).

Самородные Ag и Au отделяют от пустой породы механическим способом. Из руд, содержащих самородные металлы в незначительных количествах, серебро и золото извлекают химическим способом. Для этого руду обрабатывают раствором NaCN или KCN при подаче кислорода (или воздуха). При этом металлы переходят в раствор в виде комплексных цианидов:



Аналогично протекает реакция с участием золота.

Из соединений $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ металлы вытесняют цинком, например:

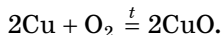


Для извлечения золота из растворов используют также ионообменные смолы.

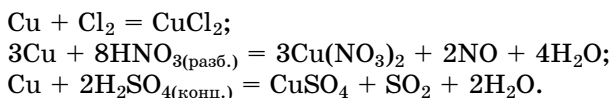
Простые вещества. Медь, серебро и золото — мягкие пластичные блестящие металлы. Медь имеет красноватую окраску, серебро — белую, а золото — желтую. Обладают высокой теплопроводностью и электропроводностью. Серебро среди всех металлов обладает наилучшей электро- и теплопроводностью (при обычных условиях).

Химические свойства. Химическая активность элементов в подгруппе IB падает сверху вниз. Об этом свидетельствуют и закономерно возрастающие положительные значения стандартных электродных потенциалов.

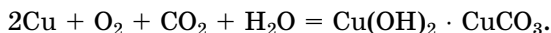
Медь — химически малоактивный металл. С кислородом реагирует только при нагревании:



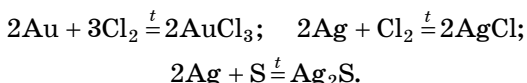
Медь не взаимодействует с водородом, азотом, водой, растворами щелочей, хлороводородной и разбавленной серной кислотами. Реагирует с галогенами (уже при комнатной температуре) и кислотами, являющимися сильными окислителями, например:



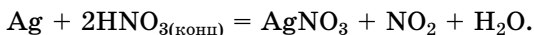
Во влажной атмосфере, содержащей оксид углерода (IV), поверхность меди обычно покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди:



Серебро и золото еще менее активные металлы. Вследствие химической стойкости их относят к благородным металлам. При нагревании они взаимодействуют с хлором, а серебро — и с серой:



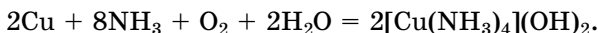
Серебро растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах, например:



Золото растворяется только в селеновой кислоте и в «царской водке»:



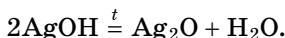
Медь и ее аналоги благодаря хорошему комплексообразованию взаимодействуют с растворами аммиака и цианидов щелочных металлов, например:



Соединения меди (I), серебра (I) и золота (I). Наиболее важными производными в степени окисления +1 являются производные Ag (I). У меди и в особенности у золота эта степень окисления проявляется реже.

Оксиды. Для всех элементов известны оксиды Э₂O. Оксид меди (I) получают прямым взаимодействием меди с кислородом,

а оксиды Ag_2O и Au_2O — осторожным нагреванием соответствующих гидроксидов, например:



Это малопрочные соединения, обладающие слабовыраженными основными свойствами. Их устойчивость в ряду Cu_2O — Ag_2O — Au_2O падает.

Гидроксиды. Из гидроксидов ЭОН относительно устойчив лишь AgOH . Гидроксид серебра (I) — амфотерное соединение с более ярко выраженными основными свойствами.

Соли кислородсодержащих кислот. Из солей кислородсодержащих кислот относительно устойчивы производные серебра AgNO_3 , AgClO_4 , AgClO_3 , Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 и др.

Для элементов, кроме того, известны различные галогениды ЭГ, сульфиды Э₂S и цианиды ЭCN.

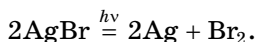
Все соли Э (I) в воде нерастворимы, за исключением AgNO_3 , AgClO_4 и AgClO_3 .

Комплексные соединения, которые образуют элементы в этой степени окисления, как правило, более устойчивы и растворимы в воде. Известны устойчивые амминокомплексы и ацидокомплексы.

Отметим, что большинство соединений меди (I) и золота (I) легко окисляются, переходя в устойчивые производные меди (II) и золота (III), например:



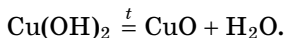
Многие соединения Э (I) при небольшом нагревании и при действии света легко распадаются. Так, трудно растворимые галогениды серебра (I) под действием света распадаются с выделением чистого серебра:



Этот процесс используется в фотографии.

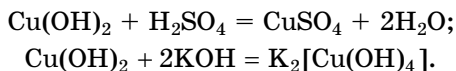
Соединения меди (II). Степень окисления +2 характерна только для меди. Рассмотрим некоторые практически важные производные меди (II).

Оксид CuO нерастворим в воде. Получается непосредственным взаимодействием компонентов или путем нагревания гидроксида меди (II):



Гидроксид меди (II) представляет собой малорастворимое в воде вещество. Это слабое основание, способное легко раство-

ряться в кислотах и при нагревании в концентрированных растворах щелочей:



Таким образом, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ проявляет свойства амфотерного гидроксида.

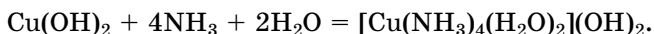
Растворы солей вследствие протекающего гидролиза имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 7$):



Большинство солей Cu (II) растворимы в воде с образованием ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Их водные растворы имеют голубую окраску, которая присуща иону $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Для меди (II) характерно образование разнообразных комплексных соединений как катионного, так и анионного типа. Координационное число меди в этих соединениях равно 4 или 6.

Так, например, при растворении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в аммиаке образуется комплекс, окрашивающий раствор в синий цвет:



Эта реакция используется для определения в растворе ионов меди Cu^{2+} .

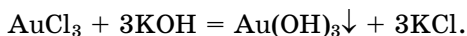
Из солей меди (II) наибольшее практическое значение имеет гидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос).

Из производных серебра (II) получены малоустойчивые AgO , AgSO_4 , AgF_2 и некоторые комплексные соединения. Соединения золота (II) неустойчивы.

Соединения золота (III). Из производных элементов подгруппы I Б в степени окисления +3 наиболее устойчивы и изучены соединения золота.

Оксид золота (III) — твердое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде. Получают его осторожным обезвоживанием $\text{Au}(\text{OH})_3$. При нагревании до 150°C Au_2O_3 распадается на кислород и металлическое золото.

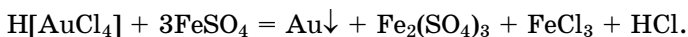
Гидроксид золота (III) выпадает в осадок при действии растворов щелочей на растворимые соли золота (III), например:



Из бинарных соединений золота (III) известны AuF_3 , AuCl_3 , AuBr_3 . Последние две соли растворимы в воде. AuCl_3 служит исходным продуктом для получения других соединений золота.

Известно много анионных комплексов золота (III). Особенно устойчивы цианидный $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ и роданидный $[\text{Au}(\text{CNS})_4]^-$ комплексы. В химической практике важны гидроксо- и хлорокомплексы Au (III). Наиболее известными комплексными соединениями золота являются кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (тетрахлороаурат (III) водорода) и ее натриевая соль $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («золотая соль»).

Соединения золота(III) являются сильными окислителями, например:



В химическом анализе эту реакцию используют для отделения золота от других элементов.

Отметим, что медь и серебро в степени окисления +3 образуют ряд соединений. Как правило, это комплексные соединения ($\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, $\text{K}[\text{AgF}_4]$). Все они являются сильными окислителями.

Применение. Элементы подгруппы меди находят в промышленности широкое применение.

Более 40% всей получаемой меди идет на изготовление электрических проводов и кабелей.

В больших количествах медь идет на производство сплавов. Наиболее широко используются *латуни*. Это сплавы меди с цинком, содержащие до 50% цинка. Они дешевы и обладают хорошими механическими свойствами. Для придания латуням особых свойств в них добавляют алюминий, никель, кремний и другие металлы.

С древних времен известен сплав меди с оловом — *бронза*. Этот сплав по твердости намного превосходит отдельно взятые медь и олово.

Ценные свойства проявляют медно-никелевые сплавы: мельхиор, константан, манганин. Все эти сплавы обладают высокой стойкостью к коррозии.

Ряд соединений меди используют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

Основным потребителем серебра являются электротехническая и электронная промышленности (контакты, серебрение деталей, серебряно-цинковые аккумуляторы и др.).

Галогениды серебра AgCl , AgBr , AgI нашли широкое применение в фотографии как светочувствительные материалы.

Серебро и медь часто используют в качестве катализаторов при синтезе органических веществ.

Золото является эквивалентом денег, и большая часть его находится в хранилищах банков. Другими потребителями золо-

та являются радиоэлектроника и производство ЭВМ (детали радиоламп, токоподводы в ЭВМ, контакты и др.).

Золото, серебро и их сплавы служат материалами в производстве предметов домашнего обихода и ювелирных изделий. Растворимые соединения золота и серебра (AuCl_3 , AgNO_3 и др.) используются для серебрения и золочения изделий.

Все растворимые соединения меди, серебра и золота ядовиты. Их токсическое действие обусловлено тем, что ионы металлов взаимодействуют с белками (точнее, с $-\text{SH}$ -группами и $-\text{NH}_2$ -группами белков). В результате таких взаимодействий белки становятся нерастворимыми, теряют ферментативную активность. Результатом этого является нарушение нормальной жизнедеятельности организма. Токсичность элементов I Б подгруппы возрастает с увеличением порядкового номера в ряду $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Au}$.

17.9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ II Б ПОДГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая характеристика. Элементы II Б подгруппы — цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. Они являются последними представителями переходных *d*-элементов.

Атомы элементов имеют следующее строение валентных электронных оболочек: $(n-1)d^{10}ns^2$. В отличие от атомов элементов I Б подгруппы, предпоследняя оболочка у них стабильна. Поэтому рассматриваемые элементы в своих соединениях проявляют степень окисления +2. Ртуть также проявляет степень окисления +1 при образовании атомных димеров $\text{Hg}_2^{2+}(-\text{Hg}-\text{Hg}-)$.

В таблице 30 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ этих элементов.

Элементы подгруппы цинка с одной стороны похожи на своих предшественников по периоду, с другой — в большей мере, чем другие *d*-элементы, похожи на элементы II А подгруппы. Так, они, как и элементы подгруппы I Б, образуют различные комплексы с аммиаком, галогенид- и цианид-ионами, легко дают сплавы с другими металлами.

Электрохимические свойства в ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ изменяются аналогично их изменению в ряду $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Au}$.

Общим для всех элементов второй группы является сравнительно низкие температуры плавления металлов.

В ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ растет электроотрицательность элементов. Это приводит к ослаблению их восстановительных свойств.

Т а б л и ц а 30

Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов II Б подгруппы

Свойство	Zn	Cd	Hg
Радиус атома, пм	139	156	160
Энергия ионизации $\vartheta \rightarrow \vartheta^+ + \bar{e}$, эВ	9,39	8,99	10,44
Относительная электроотрицательность	1,6	1,7	1,8
Плотность твердого вещества, г/см ³	7,13	8,65	13,55*
Температура плавления, °С	419,5	321,0	–38,9
Температура кипения, °С	906	767	356,7
Стандартный электродный потенциал процесса $\vartheta^{2+} + 2\bar{e} = \vartheta$, В	–0,763	–0,403	0,850

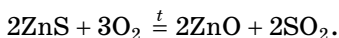
* При 20°С.

Для всех элементов подгруппы цинка характерно образование комплексных соединений. Комплексообразование идет за счет свободных орбиталей ионов металлов и за счет неподеленных пар d -электронов ($n - 1$) d -слоя. Для цинка наиболее характерно координационное число 4, для кадмия — 6, а для ртути — 2, 4, 6. В ряду Zn–Cd–Hg устойчивость комплексов возрастает.

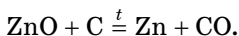
Нахождение в природе. По распространенности в земной коре элементы подгруппы цинка значительно различаются. Больше всего в земной коре цинка — $8,0 \cdot 10^{-3}\%$. Кадмий и ртуть относятся к редким элементам. Их содержание в земной коре составляет соответственно $8,0 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \cdot 10^{-6}\%$. Важнейшими рудами этих элементов являются ZnS (сфалерит), CdS (гриноцит), HgS (киноварь). Ртуть иногда встречается в самородном виде, вкрапленная в горные породы.

Цинк, кадмий и ртуть — микроэлементы. В организме взрослого человека содержится 1,8 г цинка ($2 \cdot 10^{-3}\%$), 50 мг кадмия ($7 \cdot 10^{-5}\%$), 13 мг ртути ($2 \cdot 10^{-5}\%$). Цинк является биогенным элементом.

Получение. При получении цинка и кадмия их сульфидные руды после предварительной подготовки подвергают окислительному обжигу, например:

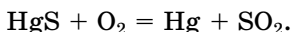


Затем полученные оксиды восстанавливают углем, например:



Для получения более чистых металлов оксиды растворяют в разбавленной H_2SO_4 и подвергают электролизу.

Ртуть получают из киновари путем обжига:



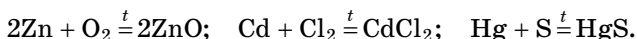
Простые вещества. Цинк и кадмий — серебристо-белые мягкие металлы. Ртуть — единственный жидкий в обычных условиях металл. Цинк обладает хорошей электро- и теплопроводностью.

Ртуть растворяет многие металлы (цинк, олово, натрий, медь, золото), образуя жидкие и твердые сплавы — *амальгамы*.

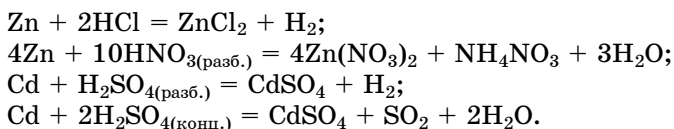
Химические свойства. Химическая активность металлов в ряду Zn–Cd–Hg резко падает. Цинк — химически активный металл, ртуть — малоактивный.

На воздухе цинк и кадмий теряют блеск, так как покрываются защитной пленкой из оксидов (пленка на поверхности цинка содержит еще и карбонаты). Поэтому эти металлы устойчивы на воздухе. Ртуть при комнатной температуре с кислородом не взаимодействует.

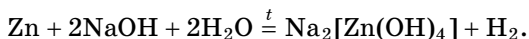
При нагревании цинк, кадмий и ртуть взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, например:



Цинк и кадмий растворяются в разбавленных и концентрированных кислотах HCl, H₂SO₄ и HNO₃, например:

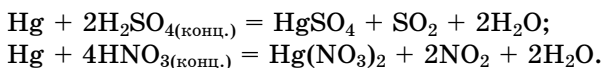


Цинк как ярко выраженный амфотерный элемент растворяется при нагревании в водных растворах щелочей, например:



Кадмий в тех же условиях в растворах щелочей не растворяется.

Ртуть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоит после водорода, поэтому растворяется лишь в кислотах-окислителях:

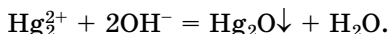


Соединения ртути (I). Во всех соединениях ртути (I) атомы ртути связаны между собой ковалентной химической связью, образуя группу (–Hg–Hg–)²⁺. Таким образом, ртуть и в этих

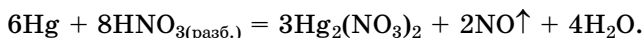
соединениях двухвалентна. Эта связь сохраняется и в растворах соединений ртути (I).

Из соединений ртути (I) известны оксид Hg_2O , нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, галогениды Hg_2X_2 и некоторые другие. Все названные соединения, кроме $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, труднорастворимы.

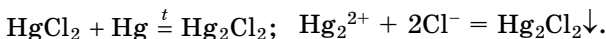
Оксид ртути (I) Hg_2O получается при действии щелочей на растворы солей ртути (I):



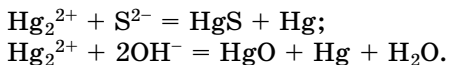
Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется при растворении металла в разбавленной холодной азотной кислоте:



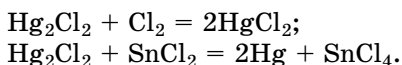
Хлорид ртути (I), или каломель Hg_2Cl_2 , получают, нагревая смесь HgCl_2 с ртутью, или действием HCl на растворимые соли ртути (I):



Большинство производных иона Hg_2^{2+} склонны к диспропорционированию с выделением свободной ртути и образованием производных ртути (II), например:

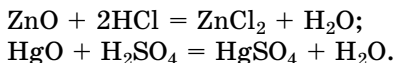


Соединения ртути обладают окислительно-восстановительной двойственностью, например:



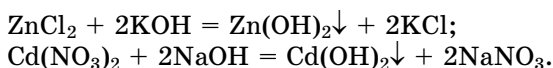
Соединения цинка (II), кадмия (II) и ртути (II). Рассмотрим важнейшие соединения элементов в степени окисления +2.

Оксиды. Все элементы образуют оксиды общей формулы ЭО. Их можно получить путем непосредственного взаимодействия металлов с кислородом. Это твердые вещества, практически нерастворимые в воде. Имеют характерную окраску: ZnO — белый, CdO — коричневый, HgO — желтый. Все оксиды растворяются в кислотах, например:

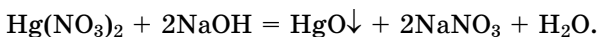


В ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$ основной характер оксидов усиливается. Так, ZnO легко реагирует со щелочами, а CdO растворяется только в концентрированных растворах щелочей. HgO — основной оксид и со щелочами не взаимодействует.

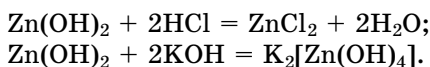
Гидроксиды. Поскольку оксиды элементов практически нерастворимы в воде, гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ получают косвенным путем, при взаимодействии щелочей с их солями:



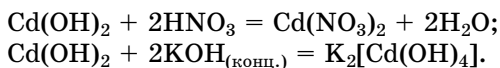
Гидроксид ртути (II) химически малостоек, и аналогичная реакция протекает с образованием оксида HgO :



Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ также практически не растворяются в воде. Они, как и соответствующие оксиды, — амфотерные соединения. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — типичное амфотерное соединение:



Амфотерные свойства $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражены уже очень слабо. Он хорошо реагирует с кислотами и лишь незначительно растворяется в очень концентрированных растворах щелочей:

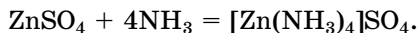


Соли кислородсодержащих кислот. Соли сильных кислот, образованные элементами подгруппы II Б (нитраты, сульфаты, перхлораты и др.), хорошо растворяются в воде. Многие из них растворяются и в органических растворителях. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Для цинка и кадмия известны карбонаты ЭCO_3 .

При растворении солей в воде образуются устойчивые аквакомплексы типа $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Растворы солей элементов подгруппы цинка имеют кислую реакцию вследствие протекающего гидролиза. Гидролиз однотипных солей усиливается в ряду $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$.

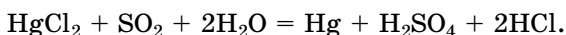
Среди других катионных комплексов наиболее устойчивыми являются амминокомплексы типа $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Они легко образуются при действии аммиака на растворы солей, например:



Цинк, кадмий и ртуть образуют также многочисленные ацидокомплексы, преимущественно тетраэдрической структуры. Наиболее прочны анионные комплексы с лигандами CN^- типа $[\text{Э}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Отметим, что элементы подгруппы цинка образуют различные галогениды ЭГ₂. Растворимость галогенидов в ряду Cl⁻–Br⁻–I⁻ падает. Хлориды, бромиды, иодиды, цианиды кадмия (II) и, особенно, ртути (II) представляют собой слабые электролиты.

Производные ртути (II) проявляют окислительные свойства, например:



Применение. Все три металла находят разнообразное применение.

Цинк применяют как конструкционный материал в машиностроении, им покрывают стальные и чугунные изделия для защиты от коррозии, используют в производстве различных сплавов.

Оксид цинка ZnO и сульфид цинка ZnS применяют как пигменты в производстве красок и лаков. Хлорид цинка ZnCl₂ используют как компонент при пайке металлов. Им пропитывают древесину для предохранения от гниения. Сульфат цинка ZnSO₄ применяют в качестве электролита при получении цинковых покрытий и как микроудобрение. Некоторые соединения цинка используют в медицине как антисептическое средство.

Кадмий применяют как компонент при получении сплавов. Его соединения используют так же, как и соединения цинка, для приготовления красок (CdS, CdSe) и в медицине. Им покрывают поверхность стальных изделий. Кадмий хорошо поглощает медленные нейтроны. Поэтому кадмиевые стержни применяют в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции.

Металлическая ртуть применяется во многих научно-исследовательских и технических приборах (термометры, выпрямители, кварцевые лампы и др.). Из ртути изготавливают катоды при электрохимическом получении хлора и щелочей. Амальгамы используют в металлургии для извлечения и очистки ценных металлов, например, золота. Оксид HgO применяется при изготовлении красок для окраски судов. HgCl₂ используется в сельском хозяйстве как ядохимикат.

Все производные элементов II Б подгруппы токсичны. Их токсичность увеличивается в ряду Zn–Cd–Hg. Токсичны и сами металлы. Особенно ядовиты ртуть и ее производные. Следует иметь в виду, что при действии малых концентраций ртуть накапливается в организме и тяжелые последствия могут наступить не сразу, а через некоторое время. Токсичность ртути в основном связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов, ингибированием ферментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переходными металлами называют элементы побочных подгрупп периодической системы, другое их название — элементы вставных декад или *d*-элементы, так как в их нейтральных атомах частично заполнены электронами *d*-орбитали.

К переходным металлам относятся также элементы семейства лантана (лантаноиды) и актиния (актиноиды), называемые *f*-элементами, которые будут рассмотрены в следующей главе.

Переходные металлы составляют большинство (свыше 60) элементов в современной периодической системе.

Особое место среди них занимают цинк, кадмий и ртуть, атомы которых в невозбужденном состоянии имеют полностью занятые электронами валентные *ns* и $(n - 1)$ *d*-орбитали.

Переходные металлы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от непереходных элементов.

1. Все они являются типичными металлами, обладающими значительной твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и кипения, высокой электрической проводимостью.

2. Для них характерно большое разнообразие степеней окисления и, как следствие, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в широких пределах.

3. Соединения переходных металлов гораздо чаще бывают окрашенными.

4. Они образуют многочисленные комплексные соединения.

5. Атомы *d*-элементов часто имеют высокие координационные числа (NbF_7^{2-} , WF_8^{2-} и т. д.) и проявляют высокую валентность (ReF_7 , RuO_4 , OsO_4 и т. д.).

6. В атомах переходных элементов энергии вакантных *np*-орбиталей близки энергии заполненных электронами валентных *ns*- и $(n - 1)$ *d*-орбиталей, поэтому связи с лигандами образуются с участием орбиталей всех трех типов.

Различия в свойствах переходных металлов и непереходных элементов одной и той же группы проявляются тем сильнее, чем ниже валентность элементов. Так высшим оксидам элементов VII группы — хлора и марганца Cl_2O_7 и Mn_2O_7 соответствуют сильные одноосновные кислоты HClO_4 и HMnO_4 , являющиеся сильными окислителями, в то же время низшие оксиды Cl_2O и MnO совсем не похожи друг на друга.

Металлы первой вставной декады (*3d*-элементы) отличаются по свойствам от *4d*- и *5d*-элементов.

Для *d*-элементов в большей степени, чем для непереходных элементов характерно «горизонтальное» сходство. Например, железо, кобальт и никель имеют больше общего, чем расположенные по вертикали железо, рутений и осмий. По мере возрастания степени окисления *3d*-металлов повышается кислотный характер оксидов и их окислительная способность: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 . В каждой подгруппе свойства первых элементов (IV период) заметно отличаются от свойств остальных элементов. Сходство элементов V и VI периодов обусловлено лантаноидным сжатием. В пределах каждой подгруппы сверху вниз растет устойчивость высших степеней окисления.

В заключение отметим, что благодаря успехам ядерной физики были искусственно получены *d*-элементы с порядковыми номерами 104–111*. Генеральная ассамблея ИЮПАК утвердила следующие названия новых элементов:

№ 104 — резерфордий Rf;	№ 105 — дубний Db;
№ 106 — сиборгий Sg;	№ 107 — борий Bh;
№ 108 — хассий Hs;	№ 109 — мейтнерий Mt;
№ 110 — дармштадтий Ds;	№ 111 — рентгений Rg.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Почему *d*-элементы называются переходными металлами?
2. Перечислите основные отличия *d*-элементов от элементов главных подгрупп.
3. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов переходных металлов с увеличением степени окисления металла?
4. Как изменяются атомные радиусы переходных металлов: а) в периодах; б) в подгруппах?
5. Почему свойства элементов, находящихся в V периоде, мало отличаются от свойств металлов VI периода периодической системы?
6. Напишите электронные и электроннографические формулы катионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} .
7. Объясните, почему в водном растворе не существуют катионы Cr^{6+} .
8. Какая из солей гидролизуетесь сильнее: FeCl_2 или FeCl_3 ?
9. Какие катионы можно получить действием хлороводородной кислоты на никель, серебро, цинк?
10. Составьте уравнения реакций: а) окисления меди разбавленной и концентрированной азотной кислотой; б) окисления цинка разбавленной и концентрированной серной кислотой.
11. Составьте уравнения реакций окисления кислотным раствором перманганата калия: а) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; б) H_2O_2 до O_2 .

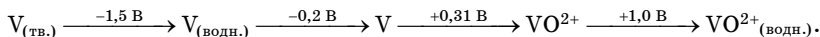
* В 2001–2006 гг. в лаборатории ядерных реакций им. Г. И. Флерова (г. Дубна) были получены элементы 112–116 и 118. Названия у них пока условные.

12. Составьте уравнения реакции:
 а) $\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow$; б) $\text{PbO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$;
 в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}^+ \rightarrow$.
13. Почему явление комплексообразования для *d*-элементов более характерно, чем для *s*- и *p*-элементов?
14. Укажите, как можно осуществить следующие превращения:
 а) $\text{Cr}^{3+}_{(\text{водн.})} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{водн.})}$; б) $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{водн.})} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{водн.})}$;
 в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{водн.})} \rightarrow \text{Cr}^{3+}_{(\text{водн.})}$;
 г) $\text{Mn}^{2+}_{(\text{водн.})} \rightarrow \text{MnO}_2_{(\text{водн.})}$; д) $\text{MnO}_{2(\text{тв.})} \rightarrow \text{MnO}_4^-_{(\text{водн.})}$;
 е) $\text{MnO}_4^{2-}_{(\text{водн.})} \rightarrow \text{MnO}_4^-_{(\text{водн.})}$.
15. Объясните следующие наблюдения: а) соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует в трех формах. Все они образуют осадки при действии AgNO_3 , но в разных молярных отношениях; б) при добавлении щелочи к раствору дихромата калия окраска раствора становится желтой; в) добавление раствора хлорида бария к раствору дихромата калия приводит к образованию желтого осадка.
16. На основании окислительно-восстановительных потенциалов систем:



решите, какой ион — Cr^{2+} или Mn^{2+} — является более сильным восстановителем.

17. Ниже приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов ионов ванадия в кислых растворах:



- а) Какова степень окисления ванадия в VO^{2+} и VO_2^{2+} ?
 б) Напишите схемы полуреакций процессов:



в) Какие из ионов ванадия могут окислить иодид-ионы до свободного иода, если потенциал системы $\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ равен 0,54 В? Напишите уравнение реакции.

Заканчивая изучение главы 17, вы должны

а) *знать*:

- положение *d*-элементов в периодической системе;
- физические и химические свойства *d*-элементов;
- закономерности изменения свойств переходных металлов в периодах и группах периодической системы;

б) *уметь*:

- составлять электронные, электронно-графические формулы атомов и ионов;
- сопоставлять химические свойства металлов и их соединений в зависимости от их расположения в периодической системе;
- предсказывать возможности самопроизвольного протекания реакций.

F-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Особое положение в периодической системе занимает III Б подгруппа. Наряду со скандием, иттрием, лантаном и актинием, в атомах которых на d -орбиталях предпоследних уровней имеется по одному электрону, в нее входят 28 элементов, у которых электроны заполняют f -орбитали $(n - 2)$ -уровня. Это 14 элементов, следующих за лантаном *лантаноидов* (№ 58–71), расположенных в VI периоде, и 14 элементов, следующих за актинием *актиноидов* (№ 90–103), находящихся в VII периоде.

18.1. ЛАНТАНОИДЫ

Общая характеристика. Строение внешних электронных оболочек атомов лантаноидов приведено в таблице 31.

Из таблицы видно, что в большинстве атомов происходит «провал» единственного d -электрона на $4f$ -орбиталь. Исключение составляют атомы гадолиния (№ 64) и лютеция (№ 71), что связано с особой устойчивостью f^7 и f^{14} электронных оболочек.

Нахождение в природе. Эти элементы в природе встречаются только в виде соединений. Близкие по свойствам лантан и лантаноиды находятся в природе вместе (их объединяют под названием *редкоземельные элементы — РЗЭ*). Известен ряд минералов, содержащих РЗЭ. Это фосфаты, силикаты и другие соединения.

Получение. Разделение смеси соединений РЗЭ представляет значительные трудности, так как они близки по химическим свойствам. Для разделения в настоящее время используют методы ионного обмена и экстракции.

В свободном состоянии лантаноиды получают восстановлением фторидов или хлоридов кальцием или магнием при высоких

Т а б л и ц а 31

Электронные конфигурации атомов лантаноидов

Номер элемента в таблице Д. И. Менделеева	Элемент	Электронная конфигурация	Номер элемента в таблице Д. И. Менделеева	Элемент	Электронная конфигурация
57	Лантан La	$5d16s^2$	65	Тербий Tb	$4f^96s^2$
58	Церий Ce	$4f^26s^2$	66	Диспрозий Dy	$4f^{10}6s^2$
59	Празеодим Pr	$4f^36s^2$	67	Гольмий Ho	$4f^{11}6s^2$
60	Неодим Nd	$4f^46s^2$	68	Эрбий Er	$4f^{12}6s^2$
61	Прометий Pm	$4f^56s^2$	69	Тулий Tm	$4f^{13}6s^2$
62	Самарий Sm	$4f^66s^2$	70	Иттербий Yb	$4f^{14}6s^2$
63	Европий Eu	$4f^76s^2$	71	Лютеций Lu	$4f^{14}5d^16s^2$
64	Гадолиний Gd	$4f^75d^16s^2$			

температурах. Применяется также электролиз расплавленных соединений.

Простые вещества. Лантаноиды — серебристо-белые металлы, на воздухе быстро тускнеют, покрываясь пленкой оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$, только церий покрывается пленкой Ce^{+4}O_2 .

У лантаноидов с увеличением порядкового номера происходит не повышение, а понижение атомных радиусов. Причина этого явления, называемого *лантаноидным сжатием*, — неполное экранирование поступающими $4f$ -электронами уже имеющихся $4f$ -электронов. С ростом порядкового номера увеличивается эффективный заряд ядра, воздействующий на каждый из f -электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру. Так, если атомный радиус La равен 180 пм, то у лютеция — 174 пм.

Стандартные потенциалы лежат в интервале от $-2,3$ В до $-2,5$ В, т. е. подобно магнию они активно вытесняют водород из воды и кислот.

Для большинства лантаноидов характерна степень окисления +3. только церий часто встречается в виде Ce^{+4} , а для европия Eu и иттербия Yb более характерна степень окисления +2.

Свойства соединений. Лантаноиды взаимодействуют с H_2 , N_2 , С, образуя гидриды, нитриды, карбиды, которые разлагаются водой.

Оксиды можно получить прокаливанием нитратов. Это основные оксиды, которые реагируют с кислотами, образуя соли. Соли почти не гидролизуются, так как гидроксиды лантаноидов

являются довольно сильными основаниями. Хлориды, нитраты, сульфаты хорошо растворяются в воде. Малорастворимы фториды, карбонаты, фосфаты, оксалаты.

Применение. Лантаноиды применяют в качестве добавок к различным сплавам. Оксиды лантаноидов используют как катализаторы. Лантаноиды входят в состав многих лазерных материалов.

18.2. АКТИНОИДЫ

К семейству актиноидов относятся следующие 14 элементов: торий ${}_{90}\text{Th}$, протактиний ${}_{91}\text{Pa}$, уран ${}_{92}\text{U}$, нептуний ${}_{93}\text{Np}$, плутоний ${}_{94}\text{Pu}$, америций ${}_{95}\text{Am}$, кюрий ${}_{96}\text{Cm}$, берклий ${}_{97}\text{Bk}$, калифорний ${}_{98}\text{Cf}$, эйнштейний ${}_{99}\text{Es}$, фермий ${}_{100}\text{Fm}$, менделевий ${}_{101}\text{Md}$, нобелий ${}_{102}\text{No}$ и лоуренсий ${}_{103}\text{Lr}$.

В природе встречаются только три первых элемента. Остальные актиноиды были получены искусственно с помощью различных ядерных реакций. Наибольший вклад в их синтез внесен исследователями, работавшими в г. Беркли (Калифорния, США) под руководством Г. Т. Сиборга и в г. Дубне (Россия) под руководством Г. Н. Флорова.

Наибольшее применение из актиноидов находят лишь Th , U и Pu , поэтому остановимся кратко только на химии этих элементов.

Общая характеристика. Строение внешних электронных оболочек атомов: $\text{Th } 6d^2 7s^2$, $\text{U } 5f^3 6d^1 7s^2$, $\text{Pu } 5f^6 7s^2$. Таким образом, в атоме Pu происходит «провал» d -электрона на $5f$ -оболочку.

Нахождение в природе. Содержание в земной коре составляет $\text{U} — 4 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Th} — 8 \cdot 10^{-4}\%$. Уран является очень рассеянным элементом. В частности, он всегда содержится в гранитах (4 г на 1 т.). Встречаются также минералы уранинит $(\text{UO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$ и клеветит $(\text{U}, \text{PЗЭ}, \text{ThO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$. Основной минерал, содержащий торий, — монацит, представляет собой смесь ортофосфатов РЗЭ и ортосиликата тория ThSiO_4 .

Получение. Первой стадией получения урана является обогащение руды. Полученный концентрат обрабатывают серной или азотной кислотой, в результате получается сульфат уранила UO_2SO_4 или нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, которые извлекают из раствора с помощью ионного обмена или экстракции. При термическом разложении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ получают смесь оксидов UO_2 и U_3O_8 . Восстанавливая эту смесь водородом, получают чистый диоксид, который используют в ядерных реакторах.

При действии на UO_2 фтороводородной кислотой получают фторид UF_4 , который восстанавливают кальцием или магнием при высокой температуре.

Металлический уран получают также электролизом расплавленных соединений. Аналогичным путем получают металлический торий. Плутоний извлекают из отработавшего в ядерном реакторе урана.

Простые вещества. Th, U, Pu — серебристо-белые твердые металлы, на воздухе они быстро покрываются пленкой оксидов и нитридов. Все три элемента радиоактивны, периоды полураспада: Th — $1,34 \cdot 10^{10}$, U — $4,5 \cdot 10^9$, Pu — 24360 лет.

Характерные степени окисления: Th +4; U +4, +6; Pu +4.

В высокодисперсном состоянии Th, U, Pu активно поглощают водород, образуя соединения, близкие по составу к ЭH_3 . При нагревании в присутствии кислорода образуют оксиды: ThO_2 , UO_2 , PuO_2 . При более сильном нагревании уран образует темно-зеленый оксид U_3O_8 . При действии на уран фтороводородной кислоты образуется гексафторид UF_6 — единственное соединение урана, существующее в газообразном состоянии. Применяется для разделения изотопов ^{238}U и ^{235}U , необходимое для получения ядерной энергии. Th, U и Pu реагируют с кислотами, образуя соли Э^{+4} .

Свойства соединений. В водных растворах U^{+6} образует катион UO_2^{2+} — уранил-ион. Хорошо растворимы в воде нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сульфат уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Гидроксид уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ амфотерен. При взаимодействии с кислотами он образует соли уранила. При сплавлении $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ со щелочами образуются уранаты $\text{M}_2^{+}\text{UO}_4$, в водных растворах получают диуранаты $\text{M}_2^{+}\text{U}_2\text{O}_7$.

Гексафторид UF_6 при растворении в воде гидролизует, образуя UO_2F_2 и HF . Тетрафторид UF_4 получают действием HF на UO_2 . Тетрахлорид UCl_4 образуется при действии на уран хлора. Соединения U^{+4} в подкисленных водных растворах легко окисляются с образованием солей уранила.

Гидроксид $\text{Th}(\text{OH})_4$ является довольно сильным основанием, поэтому соли Th^{+4} мало гидролизуются. Нитрат тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — хорошо растворимые в воде кристаллы.

Применение. Уран и плутоний являются ядерным горючим. В тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) атомных реакторов помещают UO_2 , другие соединения или металлический уран.

ThO_2 — наиболее огнеупорный, устойчивый на воздухе материал. Его используют также в качестве катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматривая электронные конфигурации атомов элементов III Б подгруппы, мы впервые столкнулись с отступлениями от правила Клечковского. В согласии с этим правилом после заполнения $6s$ -орбиталей электроны должны поступать на орбитали $4f$.

В действительности после заполнения двумя электронами орбитали $6s$ ($_{55}\text{Cs}$, $_{56}\text{Ba}$), следующий электрон появляется на орбитали $5d$ и только затем происходит заселение четырнадцатью электронами $4f$ -орбиталей и вслед за этим продолжается и завершается заселение орбиталей $5d$.

Аналогичная ситуация наблюдается для орбиталей $7s$, $6d$, $5f$.

Это объясняется прежде всего близостью энергии $5d$ - и $4f$ -орбиталей и еще большей близостью энергетических состояний $6d$.

Другая особенность характера заполнения f -орбиталей — наблюдаемый в ряде случаев «провал» d -электрона на f -орбитали. Это явление связано с особой устойчивостью f^7 - и f^{14} -электронных состояний.

Эти особенности построения электронных конфигураций проявляются, в частности, в том, что для некоторых лантаноидов известны степени окисления, отличные от +3, например +4 для Се и +2 для Еу и Уб.

Тем не менее преобладающей и наиболее стабильной для большинства лантаноидов является степень окисления +3, которая реализуется за счет двух $6s$ -электронов и одного из электронов $4f$ -орбитали (в атомах Gd и Lu принимает участие $5d$ -электрон).

Более резко указанные отступления от традиционного порядка заполнения орбиталей проявляются у актиноидов, что обусловлено еще большей близостью энергий связи $5f$ - и $6d$ - электронов. В результате элементы первой половины семейства актиноидов способны проявлять высокие степени окисления (до +7), в то время как для некоторых представителей второй половины семейства характерна аномально высокая устойчивость нижних степеней окисления (+2 и +1). В степени окисления +3 актиноиды и лантаноиды похожи, что было использовано при химической идентификации актиноидов.

В целом химия актиноидов значительно богаче и разнообразнее, чем химия лантаноидов.

ХИМИЗАЦИЯ И БИОСФЕРА

Биосфера — особая оболочка нашей планеты, сфера распространения живых организмов. Она включает в себя часть атмосферы до озонового слоя (20–25 км), всю гидросферу и небольшую часть земной коры (2–3 км на континентах и до 1 км под дном океанов).

Биосфера не только среда, в которой происходит жизнедеятельность, но и сама является результатом этой жизнедеятельности. В ней постоянно осуществляется обусловленный деятельностью различных организмов круговорот химических элементов, и имеются связанные с этим круговоротом потоки энергии. Взаимодействие организмов с окружающей средой (главным образом, с биосферой) изучает наука *экология* (от греческого «ойкос» — дом).

Человек как биологический вид является составной частью биосферы. На ранних стадиях развития цивилизации воздействие человека на биосферу было практически незаметным. Постепенно человек своей деятельностью начал видоизменять флору и фауну планеты, изменять облик ее поверхности, иначе говоря, начал перестраивать биосферу.

Интенсивность воздействия на биосферу деятельности людей особенно быстро нарастала в последние две сотни лет. К настоящему времени интенсивность этой деятельности стала значительно превышать (за редким исключением) интенсивность природных процессов преобразования веществ. Ее направленность может быть в ту же сторону, что и природные процессы, либо, наоборот — в противоположную. В первом случае, по существу, происходит ускорение природных процессов. Во втором случае деятельность человека ведет к нарушению установившегося природного круговорота и естественных энергетических потоков. В биосфере нарушается динамическое равновесие, и она теряет свою устойчивость. Это выражается в ее деградации и социальном кризисе.

Итак, биосфера и человечество как ее составная часть вступили в кризисный период своего развития. Кризис усугубляется многими неблагоприятными фактами. Так, в настоящее время человечество стало обладателем мощнейших источников энергии и токсичности. К этому добавляется демографический взрыв — очень быстрый рост численности населения, что влечет за собой тяжелые для биосферы последствия. Поэтому сегодня все чаще говорят о надвигающейся *экологической катастрофе*. В ее основе — стихийная деятельность людей, сопровождающаяся загрязнением среды обитания, нарушением теплового баланса Земли.

Бурное развитие химической промышленности, внедрение химических методов в общественное производство и быт (*химизация*) позволили человеку решить многие технические, экономические и социальные проблемы. Однако масштабность, а нередко и неуправляемость этих процессов привели к загрязнению биосферы химическими веществами, стали отрицательно отражаться на здоровье самого человека.

19.1. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И НАИБОЛЕЕ ОПАСНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ БИОСФЕРЫ

Под *загрязнением* обычно понимают неблагоприятное изменение биосферы в результате каких-либо природных явлений или человеческой деятельности. При этом меняются физико-химические свойства биосферы и условия существования живых организмов. Эти изменения влияют на человека непосредственно или через воду, продукты питания и т. д.

Загрязнение биосферы может происходить как естественным, так и искусственным путями. Естественные источники загрязнения — извержения вулканов, землетрясения, смерчи, пожары и т. д.

Уровень загрязнения естественными источниками является *фоновым* и незначительно изменяется с течением времени.

Искусственное загрязнение биосферы происходит в результате деятельности человека. Его называют *антропогенным*. Больше всего загрязняют биосферу предприятия топливной энергетики, металлургии и автомобильный транспорт. Химическая промышленность, по оценкам специалистов, в этом ряду занимает шестое место. Однако отметим, что любое загрязнение биосферы — это, прежде всего загрязнение *химическими веществами*, а изменение

состава биосферы — результат *химических и физико-химических процессов*.

В каком случае химическое вещество становится загрязнителем? Происходит это тогда, когда данное вещество количественно и качественно чуждо естественной экосистеме. Последняя представляет собой часть биосферы, образованную в результате взаимодействия организмов между собой и окружающей их природной средой, включающей в себя живые и неживые компоненты, связанные между собой обменом веществ и энергией. При этом необходимо учитывать, насколько легко или трудно удаляется это вещество из промышленных отходов и насколько серьезны последствия попадания его в природную среду и распространения в ней. Следует также иметь в виду, что химическое поведение одного и того же вещества в больших и малых концентрациях может оказаться совершенно различным.

В настоящее время существует международная классификация загрязнителей биосферы, принятая ЮНЕСКО. В ней к наиболее опасным загрязнителям отнесены следующие вещества.

Оксид углерода (IV) CO_2 . Считается, что рост его концентрации в атмосфере может привести к глобальному изменению климата в результате усиления *парникового эффекта*, т. е. *разогрева приземного слоя воздуха вследствие поглощения атмосферой теплового излучения земной поверхности*. Диоксид углерода прозрачен для солнечного света, но не пропускает в верхние слои атмосферы инфракрасное излучение Земли, т. е. ведет себя подобно полиэтиленовой пленке в парнике. «Парниковый эффект» производят и другие газы, в частности N_2O , SO_2 , O_3 , NH_3 , CH_4 .

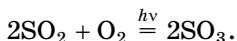
За последние 100 лет средняя температура воздуха повысилась на $0,5^\circ\text{C}$. Расчеты специалистов показывают, что к 2050 году концентрация CO_2 удвоится, в результате средняя температура на Земле повысится на $2,5\text{--}3,5^\circ\text{C}$. Все это приведет к таянию ледников и повышению уровня Мирового океана на 4–5 м. Будут затоплены огромные густонаселенные территории, сельскохозяйственные земли и т. д. Этого не произойдет, если человечество снизит поступление CO_2 в атмосферу и восстановится природное равновесие между углекислым газом, выделяемым в атмосферу в результате окисления органических веществ и поглощаемым в процессе фотосинтеза. В настоящее время экономически приемлемых путей решения этой проблемы пока не разработано.

Оксид углерода (II) CO . Образуется при неполном сгорании органического топлива. Это ядовитый газ. Среди типичных загрязнителей больших городов он стоит на первом месте. Его доля

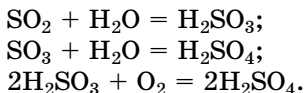
от всех примесей составляет почти 50%. Главными источниками CO являются транспорт и теплоэнергетика.

Оксид серы (IV) SO₂. Около 70% поступающего в атмосферу SO₂ носит антропогенный характер. Главным источником промышленных выбросов SO₂ являются процессы сжигания каменного угля и обжига сернистых руд. SO₂ — токсичное канцерогенное соединение. Его токсичность резко усиливается в присутствии всякого рода пылей, дымов и туманов. Такое взаимное усиление физиологического действия называется *синергизмом*.

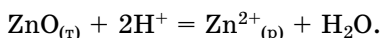
Под действием солнечного света и катализаторов в атмосфере диоксид серы превращается в триоксид:



При взаимодействии оксидов серы с водой образуются H₂SO₃ и H₂SO₄:

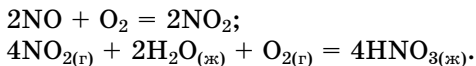


Кислоты в виде мелких капель переносятся на большие расстояния и выпадают в виде *кислотных дождей*. В результате подкисляется почва (до pH = 4) и вода в водоемах, это ведет к снижению урожайности сельскохозяйственных культур, уничтожается растительность, озера становятся мертвыми. Вода с таким низким значением pH может растворять соединения токсичных металлов, например:



Мельчайшие капли кислот вместе с пылью могут создавать в воздухе дисперсную систему (туман), которую называют *смогом*.

Оксид азота (II) NO. Это один из наиболее неприятных загрязнителей. Источниками NO являются различные химические предприятия (производство HNO₃, H₂SO₄, сложных удобрений), теплоэнергетика и автомобильный транспорт. Оксид азота (II) действует на нервную систему человека, вызывает паралич и судороги, связывает гемоглобин крови и вызывает кислородное голодание. В атмосфере оксид азота (II) взаимодействует с кислородом и водой:



Образовавшаяся при этом азотная кислота выпадает в виде кислотного дождя.

Реакция NO с кислородом имеет общий порядок, равный трем. Ее кинетическое уравнение выглядит так:

$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Поскольку порядок этой реакции по оксиду азота (II) второй, ее скорость сильно падает по мере снижения концентрации NO. Поэтому при концентрациях NO в отходящих газах производства кислот или в выхлопных газах автомобиля (они сравнительно малы) реакция уже будет требовать много времени (сутки, месяцы). Таким образом, в воздухе всегда находится часть не прореагировавшего с кислородом NO, которая в условиях стратосферы (слой атмосферы 16–50 км) активно катализирует разложение озона.

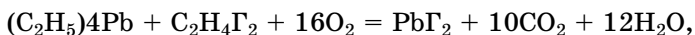
Фосфаты. Излишнее употребление удобрений в сельском хозяйстве приводит к тому, что значительная их часть не усваивается растениями, смывается дождями, талыми водами в реки и водохранилища. Значительное количество фосфатов поступает в реки и водоемы в составе бытовых сточных вод. Это связано с широким применением человеком различных моющих средств. Рост концентрации фосфатов в природных водах вызывает неконтролируемый рост низших водорослей («цветение воды»). При этом происходит обеднение воды кислородом и в ней становится невозможным существование высших организмов. Кроме того, многие из водорослей выделяют токсичные продукты жизнедеятельности, отравляющие водоемы.

Соединения ртути. Ртуть и ее соединения являются одними из самых опасных высокотоксичных веществ. Источником их попадания в атмосферу, водоемы и почву являются гальванические производства, предприятия металлургической и машиностроительной промышленности.

Соединения ртути летучи и растворимы, обладают способностью накапливаться в растениях, в организме животных и человека. Особенно токсичны органические производные. Они более растворимы и более ядовитые. Все это делает соединения ртути опасными загрязнителями и заставляет, по возможности, исключать их промышленное применение.

Соединения свинца. Основными источниками поступления в биосферу свинца является бензин и содержащие свинец пестициды.

Алкильные соединения свинца используют для повышения эффективности сгорания горючего для автомобилей. Чтобы избежать образования нелетучих соединений, загрязняющих двигатель, добавляют к бензину дибромэтан и дихлорэтан:



где $\Gamma = Cl$ или Br .

Образующиеся в результате реакций летучие галогениды свинца создают в атмосфере аэрозоли. В атмосфере ряда районов содержание свинца в 1000 раз превышает естественный уровень. Накопление свинца наблюдается в корнеплодах и других растительных продуктах, выращенных на землях вблизи промышленных районов и вдоль дорог.

В организм человека соединения свинца поступают через органы дыхания и с продуктами питания. Они оказывают общетоксическое, канцерогенное и мутагенное действие, вызывают поражение кроветворной, нервной, пищеварительной систем, а также почек и печени.

Нефть и нефтепродукты. Главными источниками их поступления являются потери при добыче, бытовые и промышленные сбросы, а также последствия аварий при транспортировке. Нефтепродукты загрязняют почву, на поверхности воды создают пленку, препятствующую газообмену с атмосферой, концентрируют гидрофобные загрязняющие вещества.

Хлорорганические пестициды. *Пестицидами* называются ядохимикаты, применяемые для борьбы с микроорганизмами, растениями и животными — вредоносными или нежелательными с точки зрения экономики или здравоохранения. Они широко используются в сельском хозяйстве. При неправильном использовании могут накапливаться в растительных и животных продуктах. Употребление таких продуктов приводит к поступлению в организм токсичных веществ, способных вызвать различные отравления. Обычно поражаются внутренние органы, а также нервная система. Они могут вызывать нарушения в наследственном аппарате человека и животных.

Радиоактивные вещества. Источником этих веществ являются атомная энергетика и производства ядерного топлива. Их действие на организм приводит к расщеплению содержащейся в нем воды (*радиолиз воды*). Возникающие при этом радикалы (H , OH , HO_2 и др.), обладая высокой химической активностью, вступают в различные химические реакции, в результате которых образуются новые химические соединения, не свойственные организму. Это приводит к нарушению функций его внутренних органов и систем. Радиоактивные излучения могут вызвать заболевания лимфатических узлов, рак крови (лейкемию), возможны и генетические последствия.

Этот перечень, конечно же, неполный, в него входят десять загрязнителей биосферы, привлечших к себе наибольшее внимание. Отметим, что до недавнего времени в перечень важнейших загрязнителей были включены растворимые нитраты и фреоны.

Нитраты считались наиболее опасными загрязнителями питьевой воды и пищевых продуктов. Однако при дальнейших исследованиях данное мнение не нашло подтверждения. Их роль в загрязнении воды и пищевых продуктов оказалась довольно скромной.

Фреоны появились в этом перечне как вещества, разрушающие озоновый слой — щит атмосферы, спасающий от ультрафиолетового излучения. В настоящее время достоверно установлено, что молекулы этих довольно инертных соединений постепенно поднимаются в верхние слои атмосферы и там медленно распадаются с образованием атомов хлора. Последние вступают в серию различных химических реакций. Часть из них ведет к расходованию озона, а часть, наоборот, — к его образованию. Современные исследования показывают, что эти разнонаправленные процессы уравнивают друг друга.

19.2. ЗАЩИТА БИОСФЕРЫ ОТ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Предписания и мероприятия по защите природы известны с давних времен. Однако они имели еще мало общего с сегодняшним понятием о защите биосферы. Первые законы по ограничению промышленных выбросов, по сточным водам, нефти и о порядке содержания предприятий появились в Англии и других государствах в XIX веке после того, как стали очевидными первые последствия от нанесенного природе ущерба в результате бесконтрольного использования техники.

Современная система защиты биосферы начала формироваться во второй половине прошлого века. Можно выделить четыре этапа в развитии защиты биосферы:

- 1) политика высоких труб;
- 2) очистка в конце технологического процесса;
- 3) экологически чистое производство при минимальном потреблении энергии, ресурсов и минимизации эмиссии (отходов);
- 4) экологически чистое производство с безотходной технологией.

В первом случае отходы производства распределялись на большие площади, во втором случае они задерживались в конце технологического процесса с помощью фильтрующих установок.

Очистка в конце технологического процесса в большинстве случаев только перемещает загрязняющие вещества из одной части биосферы в другую. Такой подход может дать положительные результаты только в случае небольших количеств отходов по сравнению с объемом принимающей среды.

Разбавление, переработка и даже рециркуляции, используемые в традиционных технологиях, не представляются рассчитанными на длительное время. Природные системы имеют ограниченную ассимилирующую способность разбавлять отходы. Степень их переработки часто бывает ограниченной только потому, что большие производственные средства должны выделяться на борьбу с загрязнением, что является непроизводительным инвестированием. Кроме того, и переработка, и рециркуляция также создают дальнейшие отходы, некоторые из которых могут быть опаснее для биосферы, чем первоначальные.

Сегодня во многих странах стремятся к созданию *экологически чистых производств*. Основной чертой экологически чистых производственных процессов, технологий или производственного оборудования является *предотвращение появления загрязнений в местах их возникновения и низкий уровень образования отходов*. Применение таких производственных процессов, технологий и оборудования позволяет сократить потребление ресурсов, минимизировать отходы, сэкономить энергетические затраты, применять низкоотходную и безотходную технологию и, главное, может предотвратить или значительно уменьшить вредное воздействие отходов промышленного производства на здоровье человека и биосферу.

Преимущество экологически чистого производства перед традиционными технологиями в том, что проблема отходов решается у источника их образования.

К настоящему времени экологически чистые технологии и оборудование для большинства производств, сопровождающихся выбросами вредных веществ, удалось разработать. Однако при попытках их внедрить в реальное производство оказалось, что они с экономической точки зрения не конкурентоспособны. Более того, для их реализации требуется значительно увеличить потребление энергии и материалов, производство которых также неизбежно с точки зрения экологии.

Поэтому в современных условиях актуальным является новый лозунг: *более чистое производство*. Оно постепенно приобретает все большее признание. Организация такого производства подразумевает усовершенствование технологических схем, аппа-

ратов, наведение порядка на производстве, строгое выполнение технологических регламентов и требований, изменение в стиле управления. Реализация этого лозунга позволяет уже сегодня реально снизить загрязнение биосферы без потери экономической эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охрана окружающей среды принадлежит к числу важнейших задач, стоящих перед человечеством. После ознакомления с содержанием главы 19 вы, вероятно, понимаете, что причины возникновения экологических проблем и пути их решения во многом связаны с химией.

Процессы сжигания топлива, работа двигателей внутреннего сгорания, производство различных химических продуктов в сочетании с последующими химическими, фотохимическими, радиохимическими реакциями в атмосфере приводят к накоплению веществ, вызывающих кислотные дожди, смоги, парниковый эффект, разрушение озонового слоя. Загрязнение сточных вод и атмосферного воздуха различными отходами химических предприятий часто связано с несовершенством химических технологий.

Вместе с тем, очистка окружающей среды от различных загрязнителей, как правило, основана на химических или физико-химических процессах. Каталитическое окисление и восстановление газообразных примесей в воздухе, осаждение взвешенных частиц в сточных водах, ионообменные и электрохимические способы очистки, окисление органических веществ в воде хлором или озоном — вот неполный перечень химических путей решения экологических задач. К этому следует добавить необходимость постоянного контроля состояния окружающей среды, определение содержания в ней вредных примесей, которые целиком основаны на разнообразных физико-химических методах анализа.

С химическими веществами каждый человек независимо от его профессиональной деятельности сталкивается в своей личной жизни.

В своей практической деятельности, вы, может быть, будете заниматься разработкой новых экологически чистых и безотходных технологий, создавать новые методы химического анализа или искать пути очистки окружающей среды. Все это потребует глубоких знаний химии элементов и их соединений, закономерностей протекания химических реакций, различных физико-химических методов исследования. Первые шаги в этом направлении вы сделали при изучении курса «Неорганическая химия».

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М., 1988.
Гельфман М. И., Юстратов В. П. Химия. СПб., 2001.
Глинка Н. Л. Общая химия. М., 2000.
Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Ч. 1, 2. М., 1982.
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., 1978.
Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. А. Пономаревой. Л., 1983.
Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., 1985.
Павлов Н. Н. Общая неорганическая химия. М., 2002.
Юстратов В. П. Теоретические основы химии. Кемерово, 2001.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Браун Н. Т., Лемей Г. Ю.* Химия в центре науки. Ч. 1, 2. М., 1993.
Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю. А. Ершова. М., 1993.
Рамсден Э. Н. Начала современной химии. Л., 1989.
Фримантл М. Химия в действии. Ч. 1, 2. М., 1991.
Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. М., 1979.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Глава 2

11. а) $6,02 \cdot 10^{23}$; б) $12,04 \cdot 10^{23}$;
в) $4,21 \cdot 10^{24}$.
12. а) 11,1 моль; б) $6,68 \cdot 10^{24}$.
13. $6,14 \cdot 10^{24}$.
14. а) $3,82 \cdot 10^{-23}$; б) $7,64 \cdot 10^{-23}$.
15. 0,28 г.
18. а) 47,52%; б) 21,21%;
в) 52,17%.
19. а) C_2H_6O ; б) K_2SO_4 ; в)
 C_2H_5NCl .
20. 19,0.
21. 0,697 г, 1,392.
23. 43,86% Mg; 56,14% Na.

Глава 3

11. 240 лет.
16. 6,7 г.
17. $2 \cdot 10^{11}$ Дж.
18. $4,57 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.
19. $2 \cdot 10^{-21}$ Дж.
24. а) $2,69 \cdot 10^{-10}$ см;
б) $2,2 \cdot 10^{-33}$ см; в) $2,27 \cdot 10^{-39}$ см.

Глава 8

4. 222,6 г.
5. 23,52 см³.
6. 5,56 г.
7. а) 1,96 г; б) 13,07 г;
в) 15 г; г) 1,26 г.
8. а) 0,45 моль; б) 0,34 моль;
в) 0,098 моль.
9. а) 0,2 моль/дм³;
б) 0,17 моль/дм³;
в) 2,45 моль/дм³.

10. а) 3,61 моль/дм³;
б) 10,83 моль/дм³;
в) 4,37 моль/дм³; г) 0,073.
11. 180 г/моль.
12. 100,17°C.
13. 65,72 атм.
14. 325,7 г/моль.
15. 93 г/моль.
16. -0,226°C.

Глава 9

4. а) 5,00 б) 12,70; в) 0,82;
г) 7,00; д) 9,30.
5. Увеличивается в 1000 раз.
7. $4,0 \cdot 10^{-10}$.
8. 0,1.
9. $c_{H^+} = c_{H_2PO_4^-} =$
 $= 2,82 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.
10. а) 2,87; б) 11,00; в) 11,33;
г) 7,00; д) 0,40.
11. 0,66.
12. 2,07.
13. увеличится на 2,37 единиц.
15. $c_{CN^-} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;
 $pOH = 9,3$.
17. 9,26.
18. 3,65.
19. $3,2 \cdot 10^{-7}$; $3,7 \cdot 10^{-22}$.
20. а) $6,93 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;
 $6,93 \cdot 10^{-3}$ г/дм³;
б) $1,0 \cdot 10^{-27}$ моль/дм³;
 $2,3 \cdot 10^{-25}$ г/дм³;
в) $0,6 \cdot 10^{-17}$ моль/дм³;
 $1,5 \cdot 10^{-15}$ г/дм³;

- г) $3,7 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³;
 $2,9 \cdot 10^{-7}$ г/дм³.
 21. а) $6,93 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;
 б) $4,8 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.
 22. $9 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Глава 10

2. 60 атм⁻¹.
 4. 0,42 моль/дм³.
 5. 12 моль.
 6. 0,05 моль/дм³.
 7. 0,667 моль/дм³.
 8. 0,625 моль.
 9. $5,1 \cdot 10^{-7}$.
 10. 0,904 моль/дм³.
 16. 4,98.
 17. 8,72.
 18. $5,0 \cdot 10^{-6}$; $2 \cdot 10^{-9}$.
 19. $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-10}$.
 20. $2 \cdot 10^{-11}$; $5 \cdot 10^{-4}$.
 21. $1,59 \cdot 10^{-10}$; 8,1.
 22. $1,27 \cdot 10^{-6}$.

Глава 11

9. а) -571,68 кДж/моль;
 б) -184,8 кДж/моль;
 в) 112,96 кДж/моль;
 г) -117,85 кДж/моль.
 10. 124 кДж/моль⁻¹.
 12. 46,18 кДж/моль⁻¹.
 16. а) +22 Дж·К⁻¹;
 б) -28,02 Дж·К⁻¹·моль⁻¹;
 в) -94,21 Дж·К⁻¹·моль⁻¹;
 г) -2,566 Дж·К⁻¹.
 17. а) +27,05 Дж·К⁻¹·моль⁻¹;
 б) -188,7⁷ Дж·К⁻¹·моль⁻¹;
 в) -198,3 Дж·К⁻¹·моль⁻¹;
 г) -232,5 Дж·К⁻¹·моль⁻¹.
 19. а) уменьшится
 на 1,48 кДж/моль;
 б) уменьшится
 на 1,98 кДж/моль;

- в) увеличится
 на 1,01 кДж/моль;
 г) увеличится
 на 0,48 кДж/моль.
 23. 2500 К.
 24. +40 Дж·К⁻¹·моль⁻¹.
 26. $2,6 \cdot 10^4$.
 27. 11,89 кДж/моль.
 29. +40,5 кДж/моль.
 30. $4,25 \cdot 10^{-4}$.
 31. $7,4 \cdot 10^{32}$; $4 \cdot 10^{24}$.

Глава 12

21. $n = 2$;
 $k = 1 \cdot 10^{-2}$ дм³·моль⁻¹·мин⁻¹.
 22. $n = 2$;
 $k = 2,4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.⁻¹·мин⁻¹.
 23. $k = 4 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.
 24. $k = 0,01$ дм³·моль⁻¹·с⁻¹.
 25. $n = 3$; $k = 25$ дм⁶·моль⁻²·с⁻¹.
 26. 6,65 лет.
 27. $8,7 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³·с⁻¹; $n = 1$;
 $k = 6,96 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.
 28. $k = 0,125$ дм³·моль⁻¹·мин⁻¹;
 $\tau = 320$ мин; $\tau = 80$ мин.
 29. $E_A = 166,7$ кДж/моль.
 30. 3,75 мин.

Глава 13

12. 119 см·см²·моль⁻¹.
 13. 0,083.
 14. 3,64 см·см²·моль⁻¹.
 23. 0,711 В.
 24. 2,03.
 29. 0,642 В.
 34. а), г), д).
 35. а) 3,22; б) $1,48 \cdot 10^5$;
 в) $4,17 \cdot 10^8$; г) $1 \cdot 10^{30}$.
 43. 6,57 г Ni, 1,25 дм³ О₂.
 44. 0,4 г Са, 96500 Кл.
 45. $z = 3$.
 46. $6,02 \cdot 10^{23}$.
 47. 99,1%.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Основные единицы СИ

Название величины	Единицы измерения	Обозначение
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	градус Кельвина	К
Сила света	кандела	кд

Таблица 2

Производные единицы СИ и некоторые употребляемые внесистемные единицы

Название величины	Единицы измерения	Обозначение	Размерность
Объем	кубический метр	м ³	
Объем	литр	л	1 л = 10 ⁻³ м ³
Сила	ньютон	Н	м·кг·с ⁻²
Давление	паскаль	Па	Н/м ²
Давление	торр	Торр	101325 Па
Энергия	джоуль	Дж	м ² ·кг·с ⁻²
Энергия	калория	кал	
Электрический заряд	кулон	Кл	А·с
Электрический потенциал	вольт	В	Дж·А ⁻¹ ·с ⁻¹
Электрическое сопротивление	ом	Ом	В·А ⁻¹
Длина	ангстрем	Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ м

Т а б л и ц а 3

Важнейшие физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение
Скорость света	c	$2,997925 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; $2,997925 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,0225 \cdot 10^{23} \text{ частиц/моль}$
Постоянная Планка	h	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$; $6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$
Постоянная Ридберга для воды	R	$1097,3731 \text{ м}^{-1}$; $109737,31 \text{ см}^{-1}$
Газовая постоянная	R	$0,082054 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $1,9872 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	e	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$; $4,80298 \cdot 10^{-10} \text{ эл.} \cdot \text{ст.ед.}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$; $9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ г}$; $0,00055 \text{ а.е.м.}$
Радиус электрона		$2,8177 \cdot 10^{-15} \text{ м}$; $2,8177 \cdot 10^{-13} \text{ см}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; $1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ г}$; $1,007277 \text{ а.е.м.}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; $1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ г}$

Т а б л и ц а 4

Давление водяных паров при различной температуре

$T, ^\circ\text{C}$	Давление, мм. рт. ст.	$T, ^\circ\text{C}$	Давление, мм. рт. ст.
0	4,58	45	71,88
5	6,54	50	92,51
10	9,21	60	149,38
15	12,79	70	233,7
20	17,54	80	355,1
25	23,76	90	525,76
30	31,82	100	760,00
35	42,18	110	1074,6
40	55,32		

Т а б л и ц а 5

Соотношение между единицами в различных системах

1 эрг	$= 1 \cdot 10^{-7}$	Дж
1 Кл	$= 6,281 \cdot 10^{18}$	единиц заряда электрона
1 Эв	$= 1,602 \cdot 10^{-12}$	эрг
	$= 1,602 \cdot 10^{-19}$	Дж
	$= 3,287 \cdot 10^{-20}$	кал
1 Фарадей	$= 96487$	Кл/моль
1 Å	$= 1 \cdot 10^{-8}$	см
	$= 1 \cdot 10^{-10}$	м
1 л·атм	$= 9,89 \cdot 10^{-3}$	Дж
	$= 2,613 \cdot 10^{19}$	кал
1 кал	$= 4,184$	Дж
	$= 2,613 \cdot 10^{19}$	эВ
0 К (абсолютный нуль)	$= -273,15^{\circ}\text{C}$	($273,16^{\circ}\text{C}$ ниже тройной точки H_2O)
1 атм	$= 760$	мм. рт. ст.
	$= 1,013 \cdot 10^6$	дин/см ²
	$= 101325$	Н/м ²

Т а б л и ц а 6

Константы диссоциации слабых кислот и оснований при 25°C

Кислота	K_d	Кислота	K_d
Фтороводородная HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$	Фосфорная H_3PO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$; $2,0 \cdot 10^{-7}$; $3,6 \cdot 10^{-13}$
Хлорноватистая HClO	$1,0 \cdot 10^{-8}$	Циановодородная HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Бромноватистая HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$	Угльная H_2CO_3	$4,4 \cdot 10^{-7}$; $5,6 \cdot 10^{-11}$
Сероводородная H_2S	$1,1 \cdot 10^{-7}$; $1,0 \cdot 10^{-14}$	Уксусная CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Сернистая H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$; $1,0 \cdot 10^{-7}$	Муравьиная HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Азотистая HNO_3	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
		Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Продолжение табл. 6

Основание	K_d	Основание	K_d
Анилин $C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	Метиламин CH_3NH_2	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Этиламин $C_2H_5NH_2$	$4,38 \cdot 10^{-4}$
Гидразин $N_2H_4 \cdot H_2O$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Диметиламин $(CH_3)_2NH$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Пиридин C_5H_5N	$1,7 \cdot 10^{-9}$	Триметиламин $(CH_3)_3N$	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 7

**Средние коэффициенты активности электролитов
в водных растворах при 25°C**

Электролит	Концентрация b , моль/кг H_2O							
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
$AgNO_3$		0,90	0,86	0,79	0,73	0,66	0,54	0,43
$CuSO_4$	0,74	0,44	0,32	0,22	0,15	0,10	0,06	0,04
H_2SO_4		0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KCl		0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,65	0,60
$ZnSO_4$	0,70	0,39	0,30	0,20	0,15	0,10	0,06	0,04

Таблица 8

Произведения растворимости при 25°C

Соединение	ПР	Соединение	ПР
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
$AgBr$	$5 \cdot 10^{-13}$	$Fe(OH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	$Fe(OH)_3$	$6 \cdot 10^{-38}$
Ag_2S	$1 \cdot 10^{-51}$	$Mg(OH)_2$	$9 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Ag_2SO_4	$1,1 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5 \cdot 10^{-13}$
$BaSO_4$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	PbS	$8 \cdot 10^{-30}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1 \cdot 10^{-54}$
CaF_2	$3,97 \cdot 10^{-11}$	PbI_2	$8,2 \cdot 10^{-9}$

Таблица 9

Удельная электрическая проводимость KCl

Концентрация, моль·дм ⁻³	κ , См·м ⁻¹ при температуре, °C						
	0	5	10	15	20	25	30
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,7150	0,8220	0,9330	1,0480	1,167010	1,2880	1,4120
1,0	6,5410	7,4140	8,3190	9,2520	10,207	11,1800	—

Т а б л и ц а 10

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах при 25°C**

Электрод	Реакция	φ° , В
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{H}^+, \text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ (\text{Pt})$	$\text{Ti}^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ti}^+$	+1,25
$\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_2 (\text{Pt})$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}_2^+ (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}_2^+$	+0,771
$\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-, \text{MnO}_2 (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
$\text{I}_2, \text{I}^- (\text{Pt})$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,150
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93

Т а б л и ц а 11

Термодинамические величины для простых веществ и соединений

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К	Теплоемкость, Дж/моль·К			
			коэффициенты уравнения $c_p^0 = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	130,6	27,28	3,26	—	0,502
$\text{N}_{2(\text{r})}$	0	191,5	27,87	4,27	—	—
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,03	31,46	3,39	—	-3,77
$\text{Cl}_{2(\text{r})}$	0	223,0	36,69	1,05	—	-2,52
$\text{CO}_{(\text{r})}$	-110,5	197,4	28,41	4,10	—	-0,46
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,84	188,74	30,00	10,71	—	0,33
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,84	69,96	—	—	—	—
$\text{NH}_{3(\text{r})}$	-46,19	192,5	29,80	25,48	—	-1,67
$\text{NO}_{(\text{r})}$	90,37	210,62	29,58	3,85	—	-0,59
$\text{SO}_{2(\text{r})}$	-296,9	248,1	42,55	12,55	—	-5,65

Продолжение табл. 11

Вещество	ΔH_f кДж/моль	S° , Дж/моль·К	Теплоемкость, Дж/моль·К			
			коэффициенты уравнения $c_p^0 = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$	–358,7	311,3	53,72	79,50	—	—
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$ ацетилен	226,75	200,8	23,46	85,77	–58,34	—
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ этан	–84,67	229,5	4,494	182,26	–74,86	—
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$ метиловый спирт	–201,2	239,7	15,28	105,2	–31,04	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этиловый спирт	–235,3	282,0	19,07	212,7	–108,6	—

Таблица 12

Теплоты сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Соединение	$\Delta H^0_{\text{сгор}}$, кДж/моль
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$ ацетилен	–1299,63
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ этан	–1559,88
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ этиловый спирт	–1366,91
$\text{H}_{2(\text{г})}$ до газообразной H_2O	–285,84
$\text{H}_{2(\text{г})}$ до жидкой H_2O	–241,8

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатализ 240
Азот 376
Аккумуляторы 267
Активированные комплекс 235
Активность
— химическая 150
Актиний 435
Актиноиды 343, 485, 487, 490, 492
Акцептор 79, 302
Алмаз 113, 362–364
Альфа-частицы 32, 37, 39
Алюминий 353
Аммиак 381, 393
Америций 490
Амфотерность 164
Анизотропность 109, 110
Анионы 274
— комплексные 289
Анод 26, 27, 274, 281
Аргон 62, 423
Аррениус 125, 138, 162, 233, 239, 253
Арсениды 376
Ассоциаты 109
Астат 410
Атом 14, 26
Атомная единица массы 14
Атомная масса 14, 34
— абсолютная 14
— относительная 14
Атомные частицы 116
Атомный номер 34
Барий 340
Беккерель 36
Бериллий 340
Берклий 490
Бета-частицы 37
Биосфера 493
Благородные газы 66, 68, 72, 102, 423
Благородные металлы 471
Ближний порядок 109
Бор 353
Бор Н. 72, 353
Борий 455
Де Бройль Л. 46
Бром 410
Валентность 64, 90, 173
Валентные углы 75, 76
Валентные электроны 64, 71, 77
Ванадий 435, 442
Ван-дер-Ваальс Й. 100, 107, 108
Вант-Гофф Я. 125, 133, 137, 235
Вернер А. 11, 287, 294, 297, 298
Вещества
— количество 15
— летучие 161
— малодиссоциирующие 161
— малорастворимые 153, 161
— простые 14, 65
— сложные 14
Взаимодействие
— индукционное 102, 103
— между элементарными частицами 34, 35
— межйонное 150
— межмолекулярное 100–107
Висмут 376
Вода 6, 76, 105, 119, 139, 140, 143, 144, 164, 399
Водород 329
Водородный показатель 144

Возгонка 6, 202
Вольта 247
Вольфрам 446
Волновая функция 47, 49
Волновые свойства 45, 46
Восстановитель 173, 174, 177, 258
Восстановление 8, 173, 177, 281
Выход по току 279, 282

Гадолиний 488
Галлий 353
Галогениды 415
Галогеноводороды 415
Галогены 410
Гальванические элементы 247, 261–263, 280
— Даниэля–Якоби 261–263
— концентрационные 264, 265
— сухие 267
— топливные 268, 269
Гамма-лучи 30, 37, 43
Ган О. 40
Гафний 437
Гейзенберг В. 46, 47
Гейтлер В. 76
Гелий 423
Гелл-Манн М. 35
Германий 361
Гесс Г. 191–194, 199, 201, 216
Гибридизация орбиталей 80–83, 303
Гидратация 140
Гидриды металлов 337, 343, 359, 371
Гидроксильный показатель 144
Гидрокомплексы 289
Гидролиз 165–172, 177
Гоудсмит С. 50
Графит 112, 113, 364, 375

Давление пара над раствором 126–128
Дальний порядок 109, 110
Двойной электрический слой 255, 261
Дебай 85, 100
Деберейнер И. 11, 60
Дейтерий 330
Деление ядра 40, 41
Делокализация связей 84
Десорбция 241
Дефект массы 41
Джоуль 183, 184
Диамагнитные свойства 90, 305

Диполь
— индуцированный 101
— мгновенный 103
Дипольный момент 85, 100, 101
Диспрозий 489
Диссоциация 137, 138, 154, 177
— вторичная 316, 317, 322
— первичная 316, 317
— электролитическая 11, 137, 141
Диэлектрики 96
Диэлектрическая проницаемость 139
Диффузия 114, 241
Длина
— волны 29, 30, 43, 44
— диполя 85
— связи 76, 76, 97
Донор 79
Дэви Г. 71, 247

Европий 489

Железо 434, 462, 486
Жесткость воды 346
Жидкие кристаллы 110

Законы
— Авогадро 10, 20
— Вант-Гоффа 137, 138
— Гесса 191–194, 210, 216, 217
— действия масс 227
— Кирхгофа 195–198, 216, 217
— кратных отношений 19
— Кулона 72, 139
— независимости движения ионов 254
— объемных отношений 20
— постоянства состава 18, 19, 21
— разбавления Оствальда 142, 253
— Рауля 127, 138
— смещения 39
— сохранения массы 17, 18, 21
— сохранения энергии 187, 216
— стехиометрические 17
— термодинамики
— — первый 186–188, 216
— — второй 203–214, 216
— Фарадея 278, 279, 282
— фотохимической эквивалентности 238
— электролиза первый 278
— электролиза второй 279
Заряд
— электрона 27–29

- эффективный 86
- ядра 32, 34, 62
- Золото 472
- Зона
 - валентная 95, 96
 - запрещенная 96
 - проводимости 96
 - энергетическая 95
- Зонная структура 96
- Излучение** 37–40, 222
- Изомер 294
- Изомерия комплексных соединений 294
 - геометрическая 294–298
 - гидратная 300, 301
 - ионизационная 300
 - координационная 298
 - связевая 301, 302
- Изоморфизм 113
- Изотопы 36, 40–43
- Изотропность 109, 113
- Ингибиторы 239, 274
- Индий 353
- Индикаторы 144, 145
- Иод 410
- Ионная атмосфера 253
- Ионное произведение воды 144
- Ионный радиус 65
- Иридий 470
- Источники тока 254, 255, 267, 281
- Исходные вещества 159
- Иттербий 489
- Иттрий 435
- Каблуков И. А.** 139
- Кадмий 435, 479, 485
- Калий 335
- Калорийность пищи 203
- Калориметр 190, 216
- Кальций 340
- Карбиды 365, 367
- Карлайл 247
- Катализ 11, 239
 - гетерогенный 240, 241
 - гомогенный 240
 - ферментативный 241–243
- Катализаторы 226, 239, 243
 - биологические (ферменты) 240–243
 - гетерогенные 240, 241
 - гомогенные 240
 - отрицательные 239
 - положительные 239
- Катионы 274
 - комплексные 289
- Катод 274, 281
- Катодная защита 274, 80
- Катодные лучи 26, 27, 29
- Квант 45
- Квантовая механика 46, 50
- Квантовые числа 49, 50, 56, 65
- Квантовый выход реакции 238, 239
- Кварк 35
- Кельвин 194, 204, 256
- Кислород 394, 397–401, 409, 410
- Кислотно-основные свойства 162–165
- Кислоты 118, 122, 137, 140, 141, 143, 162–165, 319
- Кистяковский В. 138
- Клаузиус Р. 204
- Клечковский В. 54, 57
- Кобальт 462, 486
- Количество электричества 254, 256, 278
- Конденсация 126, 142, 201, 202
- Кондуктометрия 249–254, 293, 294
- Константа
 - гидролиза 166–169, 171
 - диссоциации 142, 143, 145, 154, 322
 - нестойкости 276
 - Ридберга 36
 - скорости реакции 228, 230, 239, 243
 - — первого порядка 229
 - — второго порядка 229
 - устойчивости 318
 - химического равновесия 158, 212–217
 - электролитической диссоциации 142
- Концентрация
 - молярная 121, 227
 - молярная эквивалентов 121–123
- Координационная теория 287–289, 294
- Координационное число 287
- Координационные соединения 286
- Коррозия 248, 270–273, 281
 - методы защиты 248, 273, 274, 280, 281
- Коссель В. 72
- Коферменты 242210
- Коэффициент
 - активности 126, 227
 - изотонический 137, 138

— стехиометрический 21, 158, 189, 192, 193, 207, 227
— температурный скорости реакции 232
— теплового эффекта 195
— электропроводности 253
Кратность связи 76, 88
Кремний 361
Кривые растворимости 119
Криоскопия 131
Криптон 423
Кристалл 110, 130, 139
Кристаллическая решетка
— атомная 112, 114
— ионная 111, 112, 114, 154
— металлическая 112–114
— молекулярная 112, 114
Ксенон 423
Кулон 28, 65, 139, 278
Кюри П. и М. 37
Кюри 490

Лантан 436
Лантаноидное сжатие 433, 447, 455, 486, 489
Лантаноиды 485, 488, 492
Ленгмюр И. 72
Ле-Шателье А. 159, 177, 256, 262
Лиганды 287
Литий 335
Ломоносов М. В. 9, 11, 17, 247
Лондон Ф. 76
Лоуренсий 490
Льюис Д. 72, 140, 319
Лютеций 488, 489

Магний 340
Магнитные свойства молекул 87, 89, 90, 305, 314
Макропроцессы 187
Макросостояния 207
Малликен Р. 67, 87
Марганец 434, 455, 485
Масса электрона 27–29
Массовая доля 120, 121
Массовое число 36
Медь 472
Мейер Л. 60
Мейтнер Л. 40
Мембраны 132, 260
Менделевий 490
Менделеев Д. И. 9–11, 34, 36, 38, 39, 56, 60–64, 68, 125, 126, 138, 139, 280

Меншуткин Н. 60
Метаболизм 202, 203
Металлы
— переходные 64, 432, 485
— платиновые 470
— щелочноземельные 340
— щелочные 335
Метод
— аналитический 230
— валентных связей 76, 77, 93, 98, 302–306, 324
— графический 231
— меченных атомов 42
— молекулярных орбиталей 87–89, 93, 98, 314
— подстановки 230
— электронного баланса 174
— электронно-ионных уравнений 175
Механизм
— возникновения электродного потенциала 254
— донорно-акцепторный 79, 98, 302, 324
— обменный 77, 98
— химических реакций 21, 174, 222
— эстафетный 249
Механическая работа 184, 188
Микропроцессы 187
Микросостояния 207
Множитель экспоненциальный 233
Мозли Г. 33, 34, 62
Молекулы 14
Молекулярная масса 15
Молекулярная частица 71, 116
Молекулярность реакции 227
Молекулярные орбитали 89–93
Молибден 446
Моль 15
Молярность 123
Молярная доля 123, 124
Молярная концентрация 121–123
Молярная масса 15
— эквивалента 121, 122
Мышьяк 376

Направленность процессов 211
Напряженность поля 101, 249
Насыщаемость связи 79, 80, 97
Натрий 335
Нейтрон 33, 34, 56
Неметаллы 96, 174, 329, 330
Неодим 489

- Неон 423
Нептуний 490
Неэлектролиты 118, 141, 317
Никель 435, 462, 486
Никольсон 247
Ниобий 434, 442
Нобелий 490
Ньюлендс Д. 11, 60
- Обратимость реакций** 157
— термодинамическая 185
— химическая 157
- Озон 400
Окисление 173, 177, 281
Окислители 173, 174, 177, 258
Окружающая среда 13, 182, 493, 501
Оксидирование 273
Олово 361
Орбитали
— атомные см. электронные орбитали
— молекулярные 87, 88
— связывающие 88
— разрыхляющие 88
Осмий 470, 476
Осмоз 132
Осмотическое давление 133, 134, 137
Основания 162–165, 319
Оствальд В. 125, 142, 167, 204, 253
- Палладий** 470
Парамагнетизм 89, 305
Параметры состояния 183
Паули В. 53, 57, 88
рН 145, 146
Перенапряжение 276
Переходные ряды Вернера–Миоланти 293
Период
— полупревращения 230, 231
— полураспада 37, 38, 230
Периодическая система элементов 60–68, 319, 320
Периодический закон 11, 60, 62, 68
Пероксид водорода 399, 409, 410
Пероксиды 338, 399
Пирсон Р. 319
Планк М. 29, 45, 215
Платина 470
Плутоний 490
Повышение температуры кипения 128–130
- Подвижности ионов предельные 254
Подгруппы 61, 63–65
Покрyтия металлические 273
Полиморфизм 113
Полинг Л. 67, 76, 81
Полоний 394, 401
Полупроводники 96
Поляризация 85, 101, 265
Поляризуемость 101
Полярность связи 85, 86, 93, 94, 139
Понижение температуры замерзания 130–132
Порядковый номер 34, 35, 61
Порядок
— связи 76, 88
— реакции 229
Постоянная
— Больцмана 102, 208
— кондуктометрической ячейки 251
— криоскопическая 131
— Планка 29
— Фарадея 266
— эбулиоскопическая 129
Потенциал
— изобарно-изотермический 219, 266
— изохорно-изотермический 209
— ионизации 65
— электродный 255–258, 259
— — стандартный 256, 258
Потенциометрия 269, 270
Правило
— Вант-Гоффа 232, 234
— Ключковского 54, 57, 492
— Хунда 54, 57, 88, 304, 309
Празеодим 489
Превращения
— радиоактивные 38–40
— естественные 38
— искусственные 39
Принцип
— Ле Шателье 159, 177, 256, 262
— наименьшей энергии 53, 88
— неопределенности 47, 48
— Паули 53, 57, 88
Проводимость
— ионная 248
— электронная 112, 248
— электронно-дырочная 97
Проводники 248
Продукты реакции 21, 158, 181, 225, 236

Произведение растворимости 151,
152, 154, 322

Протактиний 490

Протон 31, 32, 34, 56

Работа 184, 185

— механическая 183

— полезная 181

— расширения 185

Равновесие 126, 142, 158, 166, 208,
210, 212, 321

Радиоактивность 32, 36, 37

Радий 340

Радиус атома 65–67

Радон 423

Распределение Максвелла–Больц-
мана 233

Растворенное вещество 119

Растворимость 119

Растворитель 119

Растворы 118

— буферные 148, 149, 154

— идеальные 100

— истинные 118

— жидкие 118–134

— концентрированные 120

— насыщенные 119

— неэлектролитов 118, 125

— разбавленные 120, 125–134

Рауль Ф. 125

Реакции

— бимолекурные 227

— второго порядка 229–231

— гетерогенные 157, 158, 177

— гомогенные 157, 177

— двойного обмена 299

— замещения 258, 294

— ионные 161, 162

— мономолекулярные 227

— нейтрализации 161

— необратимые 158, 177

— несамопроизвольные 203, 238

— обмена 172, 173, 177

— обратимые 162, 211

— обратные 158, 162, 177, 211

— окислительно-восстановительные
172–177, 263, 280, 313, 314

— первого порядка 229–231

— прямые 158, 162, 211

— самопроизвольные 203, 209,
216, 238

— сложные 222, 236

— токообразующие 262

— тримолекулярные 227

— фотохимические 238

— цепные 41, 237–239

— экзотермические 160, 189, 211,
236, 256

— элементарные (простые) 222

— эндотермические 160, 189,
236

— электродные 256

Реакция среды 144, 169

Редкоземельные элементы 488

Резерфорд Э. 322, 33, 56

Рений 455

Рентген 29

Рентгеновская трубка 29

Рентгеновские лучи 29, 30

— спектры 33

Ридберг 44

Роданиды 478

Родий 470

Ртуть 435, 479, 485

Рубидий 355

Рутений 470, 486

Ряд

— напряжений 258

— Ирвинга–Вильямса 321

Самарий 489

Свинец 361

Связь

— водородная 104–107, 114

— донорно-акцепторная 79, 139,
164, 305, 319

— ионная 72, 93, 94, 97

— ковалентная 73, 97, 302

— неполярная 85, 86, 97

— полярная 85, 86

— кратная 84

— локализованная 84

— нелокализованная 84

— металлическая 95–98

— сигма- и пи- 78

Селен 394, 401

Семейство урана 38, 490, 491

Сера 394, 401

Серебро 435, 472

Сероводород 403

Силы

— Ван-дер-Ваальса 100, 107, 114

— дальнodelствующие 103

— короткодействующие 103, 104

— кулоновские 101

Системы 182

— гетерогенные 182, 225

— гомогенные 182, 226

- закрытые 182
- изолированные 182
- макроскопические 181
- открытые 182
- Скандий 433, 435
- Скорость
 - движения ионов 248, 249
 - радиоактивного распада 37
 - реакций 222–224, 243
- Смещение химического равновесия 159, 160
 - диссоциации 147
- Солевой мостик 261
- Соли
 - кислые 339
 - малорастворимые 151
 - основные 385
- Сольватация 140
- Сопряженные пары кислота-основание 163
- Состояние
 - агрегатное 108, 190
 - аморфное 110, 113
 - атома основное и возбужденное 45
 - газообразное 108, 109
 - жидкое 109
 - конденсированное 108
 - кристаллическое 110
 - плазменное 109
 - равновесия 177, 185, 255
 - системы 183
 - твердое 110
- Спектр
 - атомный 43, 44
- Спин 50
- Сродство к электрону 66, 67
- Стадия
 - инициирования 239
 - лимитирующая 228
 - обрыва цепи 237, 238
 - развития цепи 237
- Степень
 - гидратации 249, 252
 - гидролиза 167
 - окисления 68, 172–174
 - электролитической диссоциации 141, 142, 154, 177, 251, 253
- Столетов А. Г. 30
- Стронций 340
- Сульфиды 337, 359, 371, 380, 388, 392
- Сурьма 376
- Таллий 353
- Тантал 434, 442
- Теллур 394, 401
- Температура
 - замерзания 130
 - кипения 106, 128, 129
- Теория
 - адсорбционная катализа 241
 - активных столкновений 232–234
 - Аррениуса 115
 - Бренстеда-Лоури 163–165
 - Дебая-Гюккеля 151
 - ионной связи 94
 - кислот и оснований Льюиса 319
 - ковалентной связи 86
 - координационная Вернера 287
 - Косселя 72
 - кристаллического поля 306–310, 314, 324
 - Льюиса-Ленгмюра 72
 - переходного состояния 234–236
 - поля лигандов 314–316, 324
 - промежуточных соединений 240
 - протолитическая 163, 164
 - растворов 125, 126, 138
 - электролитической диссоциации 11, 138
- Тепловой эффект 189–203, 216
 - зависимость от температуры 194, 197, 198
- Теплоемкость 194
 - изобарная 194
 - изохорная 194
 - истинная 195, 196
 - молярная 194
 - средняя 195
 - удельная 67, 194
- Теплота 184
 - возгонки 106
 - гидратации 311
 - испарения 106, 201
 - образования 192
 - плавления 201
 - растворения 200
 - сгорания 193
 - фазовых переходов 206
- Тербий 489
- Термодинамика 11, 181
- Термодинамическая вероятность системы 207
- Термодинамические
 - параметры 183
 - процессы 185, 186
 - функции 183

Термохимия 188, 216

Технеций 455

Титан 435, 437

Торий 490

Торможение ионов 253

Томсон Дж. Дж. 27–29, 31, 32, 73

Трансурановые элементы 39

Трубка Крукса 26, 27, 29, 30

Тулий 489

Углерод 361

Уленбек Г. 50

Уравнение

— Аррениуса 233, 234, 243

— де Бройля 46

— Ван-дер-Ваальса 100

— Вант-Гоффа 133, 137

— второго начала термодинамики 205

— изобары 213, 319

— изотермы 212, 266, 318

— ионно-молекулярное 161, 177

— кинетическое реакций второго порядка 229

— кинетическое реакции первого порядка 229

— Кольрауша 252

— Нернста 256, 263, 264, 269, 270, 276, 281

— Ридберга 44

— состояния 183

— стехиометрическое 222, 227–229

— термохимическое 189

— Шредингера волновое 47, 56, 74

— Эйнштейна 18, 46

— электронно-ионное 175

Уран 490

Уран 437

Фазовые превращения 201, 202

Фактор

— стерический 226, 233

— структурный 211

— эквивалентности 122

— энергетический 211

Фарадей М. 137, 278

Ферменты (энзимы) 240–242

Фермий 490

Флогистон 8

Формула Больцмана 208

Формула Планка 29

Фосфор 376

Фотон 31, 35, 45

Фотосинтез 238, 401

Фотоэлектрический эффект 30, 31

Франций 335

Фтор 410

Функции

— волновая 47

— периодическая 65

— процесса 183, 184

— состояния 183

Химия

— значение 12, 13

— предмет 5

— этапы развития 6–12

Хлор 410, 485

Хром 435, 446

Хунд Ф. 87

Цезий 335

Церий 489

Цианиды 374

Цикл Борна–Габера 199, 200, 216

Цинк 433, 479, 485

Цирконий 437

Число Авогадро 15, 95

Чедвик Дж. 33

Шредингер Э. 46

Эбулиоскопия 130

Эйнштейн А. 18, 30, 31, 45, 238

Эйнштейний 490

Эквивалент 121

Экология 493

Электрическая проводимость 250

— молярная 252–254

— молярная предельная 252

— удельная 250–252

Электрический момент диполя 85, 97

Электродвижущая сила

263–265, 281

— измерение 265, 266

— стандартная 266

Электроды

— водородный 257, 258, 281

— второго рода 259, 281

— индикаторный 269, 281

— ионообменные 260, 261, 281

— ионоселективный

— каломельный 259, 281

— металлические 258

— обратимые относительно анионов 259

- обратимые относительно катионов 259
- окислительно-восстановительные 259, 260, 281
- первого рода 258, 281
- платиновый 259
- сравнения 259, 261, 281
- стеклянный 261
- хлорсеребряный 259, 281
- Электролиз 273–281
 - анодные процессы 273, 277–280
 - катодные процессы 273, 275–277
 - применение 280
- Электролиты
 - сильные 149–151, 317
 - слабые 141, 317
- Электромагнитное излучение 29
- Электромагнитный спектр 30, 45
- Электрон 27, 28, 34
- Электронно-графические формулы 55
- Электронное строение атома 62–68
- Электронные конфигурации молекул 93–97
- Электронные орбитали 43, 48, 49, 51, 56, 62, 63
- Электронные формулы 55, 56, 68
- Электроотрицательность 67, 68, 97
- Электрохимические системы 247–281
- Элементарные частицы 34, 35, 116
- Элементарные ячейки 110
- Энергетический
 - баланс процесса 203
 - барьер 233
 - профиль реакции 236
- Энергетические
 - диаграммы 89–93
 - зоны 95
- подуровни 45, 328
- уровни 45–47
- Энергия
 - активации 233, 239, 243
 - Гельмгольца 209
 - Гиббса 210–212, 217, 318, 319, 324
 - гидратации 311, 312
 - ионизации 65–67
 - кинетическая 109–184
 - кристаллической решетки 112, 198
 - межмолекулярного взаимодействия 103, 104
 - — дисперсионного 102, 103, 107
 - — индукционного 102, 107
 - — ориентационного 101, 102, 107
 - потенциальная 47, 74, 109, 184, 235
 - связи в молекуле 75, 97
 - ядра 41
- Энтальпийные диаграммы 191
- Энтальпия 183, 188, 195
 - гидратации 201
 - испарения 201
 - кристаллической решетки 198–200
 - растворения 200
- Энтропия 183, 204–207, 217, 319
 - абсолютная 207, 215
 - стандартная 207
- Эрбий 489
- Эффект Лондона 102
- Эффект Яна–Теллера 312, 321
- Ядерные реакции 39**
- Ядро 32, 35, 43, 56**
- Яды каталитические 242**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3

Глава 1

Введение в химию	5
1.1. Что изучает химия?	5
1.2. Краткая история химии	6
1.3. Значение химии	12

Глава 2

Основные понятия и законы	14
2.1. Основные понятия	14
2.2. Химические формулы	16
2.3. Основные стехиометрические законы	17
Закон сохранения массы веществ	17
Закон постоянства состава	18
Закон кратных отношений	19
Закон объемных отношений	20
Закон Авогадро	20
2.4. Химические уравнения	21
Вопросы и задачи для самоконтроля	23

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 3

Строение атома	26
3.1. Атом — частица сложная	26
Катодные лучи	26
Заряд и масса электрона	27
Рентгеновские лучи	29
Фотоэлектрический эффект	30
Протоны	31
3.2. Атомное ядро	32
Ядерная модель атома. Нейтроны	32
Атомный номер	33
Элементарные частицы	34
Состав атомных ядер	35

Изотопы	36
3.3. Радиоактивность	36
Открытие радиоактивности	36
Виды радиоактивности	37
Скорость радиоактивного распада	37
Естественные превращения ядер	38
Искусственные ядерные превращения	39
Деление ядер	40
Изменение массы в ядерных реакциях. Энергия связи	41
Применение радиоактивных изотопов	41
3.4. Электронные орбитали	43
Атомные спектры	43
Квантовый характер энергетических изменений	45
Корпускулярно-волновые свойства микрочастиц	45
Понятие о квантовой механике	46
Заклучение	56
Вопросы и задачи для самоконтроля	57

Глава 4

Периодическая система

Д. И. Менделеева и электронное строение атомов	60
4.1. Структура периодической системы	61
4.2. Физический смысл порядкового номера элементов. Современная формулировка периодического закона	61
4.3. Связь между электронным строением атомов и положением элементов в периодической системе	62
4.4. Периодически и непериодически изменяющиеся свойства элементов	64
Заклучение	68
Вопросы для самоконтроля	68

Глава 5

Химическая связь и строение молекул

5.1. Краткая история развития представлений о химической связи	71
5.2. Квантово-механическое рассмотрение химической связи	73
5.3. Количественные характеристики химической связи	75
5.4. Метод валентных связей (МВС)	76
Основные положения метода валентных связей	76
Свойства ковалентной связи	79
Гибридизация атомных орбиталей	80
Локализованная и нелокализованная связи	84
Полярность связей и молекул	85
Эффективные заряды атомов в молекулах	86
5.5. Метод молекулярных орбиталей (ММО)	87
Применение метода молекулярных орбиталей для описания строения молекул	89
Сравнение методов валентных связей и молекулярных орбиталей	93
5.6. Ионная связь	93
5.7. Металлическая связь	95
Заклучение	97
Вопросы и задачи для самоконтроля	98

Глава 6

Межмолекулярные взаимодействия	100
6.1. Электрические свойства молекул	100
6.2. Виды межмолекулярного взаимодействия	101
Диполь–дипольное (ориентационное) взаимодействие	101
Взаимодействие диполь–индуцированный диполь (индукционное взаимодействие)	102
Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)	102
Силы отталкивания и суммарное взаимодействие	103
6.3. Водородная связь	104
Заклучение	107

Глава 7

Конденсированное состояние вещества	108
7.1. Жидкое состояние вещества	109
7.2. Твердое состояние вещества	110
Кристаллическое состояние твердого вещества	110
Аморфное состояние твердого вещества	113
Заклучение	114
Вопросы для самоконтроля	114

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава 8

Растворы неэлектролитов	118
8.1. Основные понятия	119
8.2. Способы выражения количественного состава растворов	120
Массовая доля растворенного вещества	120
Молярная концентрация раствора	121
Молярная концентрация эквивалентов	121
Моляльность раствора	123
Молярные доли	123
8.3. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов	125
Давление пара над раствором	126
Повышение температуры кипения	128
Понижение температуры замерзания	130
Осмотическое давление	132
Заклучение	134
Вопросы и задачи для самоконтроля	135

Глава 9

Растворы электролитов	137
9.1. История возникновения теории электролитической диссоциации	137
9.2. Причины возникновения электролитической диссоциации	138
9.3. Сильные и слабые электролиты	141
9.4. Диссоциация слабых электролитов	141
9.5. Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований	143
9.6. Диссоциация воды	143
9.7. Индикаторы	144

9.8. Расчеты, связанные с pH и pOH растворов	145
9.9. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита	147
9.10. Буферные растворы	148
9.11. Сильные электролиты	149
9.12. Растворимость малорастворимых солей	151
Заключение	154
Вопросы и задачи для самоконтроля	155

Глава 10

Химические реакции	157
10.1. Гомогенные и гетерогенные реакции	157
10.2. Обратимость химических реакций	157
10.3. Смещение химического равновесия	159
10.4. Реакции в растворах электролитов	161
Случаи необратимых реакций	161
Ионно-молекулярные уравнения реакций	161
Обратимые реакции	162
10.5. Представления о кислотах и основаниях	162
10.6. Гидролиз солей	165
10.7. Окислительно-восстановительные реакции	172
Степень окисления	172
Основные понятия и определения	173
Окислители и восстановители	174
Составление уравнений	174
Заключение	177
Вопросы и задачи для самоконтроля	178

Глава 11

Основы химической термодинамики	181
11.1. Предмет химической термодинамики	181
11.2. Основные понятия	182
Система и ее окружение	182
Параметры состояния	
Термодинамические функции	183
Энергия системы	183
Теплота и работа	184
Термодинамические процессы	185
11.3. Первый закон (первое начало) термодинамики	186
Математические выражения и формулировка первого начала термодинамики	187
Применение первого начала термодинамики к различным процессам	187
11.4. Термохимия	188
Тепловые эффекты химических реакций	189
Закон Гесса	191
Зависимость тепловых эффектов от температуры	194
Закон Кирхгофа	195
Тепловые эффекты различных процессов	198
11.5. Второй закон (второе начало) термодинамики	203
Значение второго закона	203
Формулировки второго начала термодинамики	204
Энтропия	204
Изменение энтропии при различных процессах	206

Статистическая природа второго начала термодинамики	207
Условия самопроизвольного протекания процессов	209
Факторы, определяющие направленность процессов	211
Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия	212
Зависимость константы равновесия от температуры	213
11.6. Третий закон термодинамики и расчет абсолютных энтропий	215
Заключение	216
Вопросы и задачи для самоконтроля	217

Глава 12

Основы химической кинетики	222
12.1. Предмет химической кинетики	222
12.2. Скорость химической реакции	223
12.3. Методы измерения скорости реакции	224
Физические методы	225
Химические методы	225
12.4. Факторы, от которых зависит скорость реакции	225
12.5. Зависимость скорости реакции от концентрации	227
Молекулярность реакции	227
Кинетическое уравнение простой реакции	227
Кинетическое уравнение сложной реакции	228
Интегрирование кинетических уравнений реакций первого и второго порядков	229
Период полупревращения	230
Методы определения порядка реакции	230
12.6. Зависимость скорости реакции от температуры	232
Правило Вант-Гоффа	232
Теория активных столкновений	232
Теория переходного состояния	234
12.7. Сложные реакции	236
Цепные реакции	236
Фотохимические реакции	238
12.8. Катализ	239
Гомогенный катализ	240
Гетерогенный катализ	240
Ферментативный катализ	241
Заключение	243
Вопросы и задачи для самоконтроля	244

Глава 13

Электрохимические процессы	247
13.1. Предмет электрохимии	247
13.2. Электропроводность растворов	248
Движение ионов в электрическом поле	248
Удельная электрическая проводимость	250
Молярная электрическая проводимость	252
13.3. Химические источники тока	254
Механизм возникновения электродного потенциала	254
Факторы, от которых зависит величина электродного потенциала	255
Измерение электродных потенциалов. Ряд напряжений	257

Электродвижущая сила, ее расчет	263
Концентрационные элементы	264
Измерение электродвижущей силы	265
Расчет констант равновесия окислительно-восстановительных реакций	266
Промышленные источники тока	267
Применение измерений э.д.с.	269
13.4. Коррозия металлов и способы защиты от нее	270
Механизм коррозии	271
Методы защиты от коррозии	273
13.5. Электролиз	274
Катодные процессы при электролизе	275
Анодные процессы	277
Законы электролиза	278
Применение электролиза	280
Заключение	280
Вопросы и задачи для самоконтроля	282

Глава 14

Основы координационной химии	286
14.1. Координационная теория Вернера	287
Координационные соединения	287
Основные положения координационной теории	287
Классификация координационных соединений	289
Номенклатура координационных соединений	290
Методы исследования строения координационных соединений	292
14.2. Изомерия координационных соединений	294
Геометрическая изомерия	294
Координационная изомерия	298
Координационная полимерия	299
Ионизационная метамерия (изомерия)	300
Гидратная изомерия	300
Связевая изомерия	301
14.3. Природа химической связи в координационных соединениях	302
Метод валентных связей	302
Теория кристаллического поля	306
Изменение ионных радиусов	310
Изменение теплот гидратации	311
Эффект Яна–Теллера	312
Спектры поглощения	313
Окислительно-восстановительные свойства	313
Теория поля лигандов	314
14.4. Термодинамическая устойчивость координационных соединений в растворах	316
Первичная и вторичная диссоциации	316
Положение элементов в периодической системе и их способность к комплексообразованию	319
Равновесия в растворах комплексных соединений	321
Заключение	324
Вопросы и задачи для самоконтроля	324

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 15

s-элементы и их соединения	328
15.1. Общая характеристика s-элементов	328
15.2. Химические свойства водорода и его соединений	329
15.3. Химические свойства элементов I A подгруппы и их соединений	335
15.4. Химические свойства элементов II A подгруппы и их соединений	340
Заключение	348
Вопросы для самоконтроля	349

Глава 16

p-элементы и их соединения	351
16.1. Общая характеристика p-элементов	351
16.2. Химические свойства элементов III A подгруппы и их соединений	353
16.3. Химические свойства элементов IV A подгруппы и их соединений	361
16.4. Химические свойства элементов V A подгруппы и их соединений	376
16.5. Химические свойства элементов VI A подгруппы и их соединений	394
Основные химические свойства кислорода и его соединений	397
Химические свойства серы, селена, теллура, полония и их соединений	401
16.6. Химические свойства элементов VII A подгруппы и их соединений	410
16.7. Химические свойства элементов VIII A подгруппы и их соединений	423
Заключение	428
Вопросы для самоконтроля	430

Глава 17

d-элементы и их соединения	432
17.1. Общая характеристика d-элементов	432
17.2. Химические свойства d-элементов III B подгруппы и их соединений	435
17.3. Химические свойства элементов IV B подгруппы и их соединений	437
17.4. Химические свойства элементов V B подгруппы и их соединений	442
17.5. Химические свойства элементов VI B подгруппы и их соединений	446
17.6. Химические свойства элементов VII B подгруппы и их соединений	455
17.7. Химические свойства элементов VIII B подгруппы и их соединений	462
Семейство железа	462
Семейство платины	469

17.8. Химические свойства элементов I Б подгруппы и их соединений	472
17.9. Химические свойства элементов II Б подгруппы и их соединений	479
Заключение	485
Вопросы для самоконтроля	486
 <i>Глава 18</i>	
f-элементы и их соединения	488
18.1. Лантаноиды	488
18.2. Актиноиды	490
Заклучение	492
 <i>Глава 19</i>	
Химизация и биосфера	493
19.1. Основные источники загрязнения и наиболее опасные загрязнители биосферы	494
19.2. Защита биосферы от антропогенного загрязнения	499
Заклучение	501
 Литература	502
Ответы на задачи	503
Приложение	505
Предметно-именной указатель	511

*Марк Иосифович ГЕЛЬФМАН,
Владимир Петрович ЮСТРАТОВ*

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
НАПРАВЛЕНИЙ
И СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ*

Учебное пособие

Издание второе, стереотипное

Художественный редактор *С. Ю. Малахов*
Редактор *О. П. Панайотти*
Корректоры *В. С. Волкова, И. А. Короткова*
Подготовка иллюстраций *В. В. Воскресенская*
Выпускающие *Н. К. Белякова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.004173.04.07
от 26.04.2007 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lpbl.spb.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812)412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanpbl.spb.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-ая ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@ultimanet.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350072, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (8612) 74-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазины:

«Сова»: <http://www.symplex.ru>; «Ozon.ru»: <http://www.ozon.ru>

«Библион»: <http://www.biblion.ru>

также Вы можете отправить заявку на покупку книги
по адресу: 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13

Подписано в печать 25.04.09.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 33. Тираж 2000 экз.

Заказ № _____

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru