

**Н.Е. Кузьменко,
В.В. Еремин, В.А. Попков**

НАЧАЛА ХИМИИ

**I
ТОМ**

*современный курс
для поступающих в вузы*

*Рекомендовано Министерством общего
и профессионального образования в качестве
учебного пособия для поступающих в ВУЗы*

Издание седьмое, переработанное и дополненное

**Издательство
«ЭКЗАМЕН»**

МОСКВА

2002

УДК 54 (075.4)
ББК 24 я 729
К89

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.
К89 Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. Т. 1 / Н.Е. Кузьменко и др. — 7-е изд., перераб. и доп. — М.: Экзамен, 2002 — 384 с.

ISBN 5-94692-054-5

Пособие предназначено для школьников, абитуриентов и учителей. В пособии изложены основы современной химии, которые надо понимать каждому выпускнику средней школы и совершенно обязательно знать каждому, кто видит себя студентом — химиком, медиком или биологом XXI века.

В новом издании отражены последние достижения химии и приведены новые задачи вступительных экзаменов.

УДК 54 (075.4)
ББК 24 я 729

ISBN 5-94692-054-5

© Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А., 2002
© «Издательство «ЭКЗАМЕН», 2002
© ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век», дизайн обложки

*Нашим родителям
мы посвящаем
эту книгу*



Кузьменко Николай Егорович — профессор химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, лауреат премии Президента РФ в области образования



Еремин Вадим Владимирович — доцент химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, лауреат премии Президента РФ в области образования



Попков Владимир Андреевич — профессор Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова, академик РАО, лауреат премии Президента РФ в области образования

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
-------------	---

Часть I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Основные понятия и законы химии	11
§ 1.1. Естественные науки. Научный метод познания	11
§ 1.2. Предмет химии	12
§ 1.3. Атомно-молекулярная теория. Доказательство существования атомов и молекул	16
§ 1.4. Закон сохранения массы и энергии	21
§ 1.5. Периодический закон. История открытия	23
§ 1.6. Основные понятия химии	28
§ 1.7. Газовые законы	33
§ 1.8. Задачи с решениями	36
§ 1.9. Задачи для самостоятельного решения	39
Глава 2. Строение атома и периодический закон	45
§ 2.1. Модели строения атома	45
§ 2.2. Квантовые числа электронов	49
§ 2.3. Электронные конфигурации атомов	52
§ 2.4. Ядро атома и радиоактивные превращения	58
§ 2.5. Периодический закон	67
§ 2.6. Задачи с решениями	71
§ 2.7. Задачи для самостоятельного решения	73
Глава 3. Химическая связь	77
§ 3.1. Образование сложных частиц. Природа химической связи	77
§ 3.2. Ковалентная связь	80
§ 3.3. Валентность элементов в ковалентных соединениях	85
§ 3.4. Пространственное строение молекул	88
§ 3.5. Ионная связь	94
§ 3.6. Металлическая связь	98
§ 3.7. Межмолекулярные взаимодействия	99
§ 3.8. Задачи с решениями	103
§ 3.9. Задачи для самостоятельного решения	107

Глава 4. Состояния вещества	110
§ 4.1. Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел	110
§ 4.2. Фазовые диаграммы веществ	113
§ 4.3. Газы	115
§ 4.4. Жидкости	117
§ 4.5. Кристаллические вещества	120
§ 4.6. Различные формы существования веществ	127
§ 4.7. Жидкие кристаллы	128
§ 4.7. Задачи с решениями	130
§ 4.8. Задачи для самостоятельного решения	134
Глава 5. Физико-химические закономерности протекания химических реакций	140
§ 5.1. Энергетика химических превращений	140
§ 5.2. Химическая кинетика и катализ	146
§ 5.3. Обратимые и необратимые реакции. Состояние химического равновесия	153
§ 5.4. Важность знаний о закономерностях протекания химических реакций для управления химико-технологическими процессами на производстве	157
§ 5.5. Задачи с решениями	159
§ 5.6. Задачи для самостоятельного решения	163
Глава 6. Физико-химическая теория растворов электролитов и неэлектролитов	168
§ 6.1. Механизм образования растворов и их классификация	168
§ 6.2. Идеальные и реальные растворы. Растворение как физико-химический процесс	171
§ 6.3. Зависимость растворимости различных веществ от природы растворителя, температуры и давления	174
§ 6.4. Способы выражения концентрации (состава) растворов	181
§ 6.5. Электролиты и электролитическая диссоциация	182
§ 6.6. Ионные уравнения реакций	192
§ 6.7. Гидролиз солей	198
§ 6.8. Коллоидные растворы	200
§ 6.9. Задачи с решениями	202
§ 6.10. Задачи для самостоятельного решения	206

Глава 7. Классификация химических реакций	219
§ 7.1. Общее рассмотрение	219
§ 7.2. Классификация по числу и составу реагентов и конечных веществ	221
§ 7.3. Классификация реакций по фазовым признакам	225
§ 7.4. Классификация реакций по типу переносимых частиц	226
§ 7.5. Обратимые и необратимые химические реакции	227
§ 7.6. Задачи с решениями	228
§ 7.7. Задачи для самостоятельного решения	229

Глава 8. Теория окислительно-восстановительных процессов	231
§ 8.1. Окислительно-восстановительные реакции	231
§ 8.2. Восстановители и окислители	233
§ 8.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	237
§ 8.4. Количественные характеристики овр	245
§ 8.5. Электролиз растворов и расплавов электролитов	252
§ 8.6. Задачи с решениями	254
§ 8.7. Задачи для самостоятельного решения	262

Часть II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 9. Важнейшие классы неорганических соединений	274
§ 9.1. Классификация и номенклатура простых и сложных веществ	274
§ 9.2. Классификация и номенклатура оксидов	276
§ 9.3. Получение и свойства солеобразующих оксидов	278
§ 9.4. Основания (гидроксиды металлов)	281
§ 9.5. Кислоты	283
§ 9.6. Соли	290
§ 9.7. Задачи с решениями	293
§ 9.8. Задачи для самостоятельного решения	295

Глава 10. Водород — уникальный химический элемент	296
§ 10.1. Общее рассмотрение	296
§ 10.2. Химические свойства водорода	299
§ 10.3. Получение водорода и его применение	301
§ 10.4. Вода и пероксид водорода	304
§ 10.5. Задачи с решениями	307
§ 10.6. Задачи для самостоятельного решения	308

Глава 11. Подгруппа галогенов	310
§ 11.1. Общее рассмотрение	310
§ 11.2. Химические свойства галогенов	313
§ 11.3. Получение галогенов	317
§ 11.4. Соединения галогенов	320
§ 11.5. Применение галогенов и их соединений	324
§ 11.6. Задачи с решениями	325
§ 11.7. Задачи для самостоятельного решения	329
Глава 12. Элементы подгруппы кислорода	334
§ 12.1. Общее рассмотрение	334
§ 12.2. Химические свойства кислорода	335
§ 12.3. Химические свойства серы	338
§ 12.4. Сероводород. Сульфиды и полисульфиды	339
§ 12.5. Оксид серы (IV). Сернистая кислота. Тиосульфат	342
§ 12.6. Оксид серы (VI). Серная кислота	343
§ 12.7. Задачи с решениями	346
§ 12.8. Задачи для самостоятельного решения	349
Глава 13. Подгруппа азота и фосфора	355
§ 13.1. Общая характеристика	355
§ 13.2. Химические свойства простых веществ	357
§ 13.3. Водородные соединения азота и фосфора.	
Галогениды фосфора	360
§ 13.4. Кислородные соединения азота и фосфора	362
§ 13.5. Задачи с решениями	368
§ 13.6. Задачи для самостоятельного решения	374
Краткое содержание второго тома	383

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга представляет собой попытку современного, всеобъемлющего и систематического изложения основ химии, которые необходимо знать в первую очередь поступающим в вузы. Ее содержание основано на тщательном анализе программ вступительных экзаменов по химии большинства российских вузов (химических, медицинских, биологических и т.д.), а также конкретных экзаменационных заданий.

Материал книги излагается в традиционной последовательности. Первая часть (главы 2-8) посвящена теоретической (в основном — физической) химии. Главы, в которых представлена неорганическая химия, охватывают все группы элементов периодической системы. Последние четырнадцать глав посвящены органической химии.

Целью данной книги, однако, является не только изложение основных представлений и законов химии, но также демонстрация ключевой роли, которая эта отрасль знаний играет в современном обществе. Для достижения указанной цели мы использовали многочисленные примеры, взятые из жизни, чтобы показать, какое влияние химия оказывает буквально на каждого из нас. Везде на протяжении этой книги мы старались подчеркивать две важные идеи: 1) *в науке нет незыблемых истин*; 2) *в химии возможно «абсолютно все» (!), даже то, что на протяжении десятков лет кажется невозможным или нелепым*. Для иллюстрации этих идей в книге написано несколько нетрадиционных разделов, таких, как § 4.5 «Жидкие кристаллы» или гл. 18 «Благородные газы». Кроме того, мы надеемся, что читатель получит удовольствие после прочтения первой главы со «скучным» названием «Основные понятия и законы химии», но совсем не скучным и нетрадиционным содержанием. В частности, здесь мы попытались представить химию в историческом аспекте и одновременно познакомить с передним краем ее нынешнего развития.

Авторы на протяжении всей книги активно использовали прием перекрестных ссылок на отдельные разделы, что предполагает их выборочное повторное прочтение с целью лучшего закрепления пройденного. Каждая глава заканчивается двумя параграфами с названиями «Задачи с решениями» и «Задачи для самостоятельного решения». В первом из них даются развернутые решения типовых задач, которые наглядно демонстрируют наиболее общие приемы

решений (всего таких решенных задач более 180). В заключительном параграфе помещены задачи, заимствованные из реальных экзаменационных билетов, предлагавшихся на вступительных экзаменах в Московском государственном университете, Московской медицинской академии, Казанском медицинском институте, Ульяновском государственном университете и ряде других вузов в последнее десятилетие (всего приведено более 1300 задач). Для их решения требуется не только прочное усвоение всех тем пройденной главы, но и творческое применение приобретенных знаний.

Распределение ролей в авторском коллективе выглядит следующим образом: теоретический материал глав 2-4, 8-13, 15-17, 19-25 написан Н.Е. Кузьменко; глав 1, 18, 28-32 — В.В. Ереминым; глав 7, 26, 27 — В.А. Попковым; главы 5, 6 и 14 написаны совместно Н.Е. Кузьменко и В.А. Попковым. Отбор задач осуществил В.В. Еремин. Решения задач сделаны В.В. Ереминым и Н.Е. Кузьменко.

Большинство задач в книге принадлежит авторам. Часть задач составлена сотрудниками химического факультета МГУ проф. Н.В. Зыком, доц. С.Б. Осиним, доц. Ф.Н. Путилиным, н. сотр. Г.А. Середой, доц. С.С. Чурановым и доц. А.В. Шевельковым, а также сотрудниками Московской медицинской академии доц. А.П. Лузиным, проф. С.А. Пузаковым и проф. В.Ю. Решетняком. Всем им авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество.

Отдельная благодарность — профессору Н.В. Зыку за неизменную поддержку и товарищескую критику.

Приятный долг авторов — поблагодарить О.Н. Рыжову за помощь в подготовке рукописи к печати.

Авторы будут признательны читателям за любые замечания и пожелания, присланные по адресу: 119899, Москва, Воробьевы горы, МГУ, химический факультет.

Февраль 2002 г.

Н.Е. Кузьменко
В.В. Еремин
В.А. Попков

Часть I.
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. Естественные науки. Научный метод познания

С самых древних времен люди пытаются познавать Природу (или, что одно и то же, Вселенную, окружающий мир и т.д.) и свое место в ней. Важнейшее место в этих поисках всегда занимала наука. Со средних веков все науки делятся на точные (естественные) и изящные (гуманитарные, или, как шутят физики, неестественные). Предметом изучения первых являются законы развития материального мира, вторые исследуют законы развития и проявления человеческого Разума.

К основным естественным точным наукам относятся математика, физика, химия и биология. Математика стоит особняком от других наук. Дело в том, что основной научный способ получения информации об окружающем мире — это наблюдение и измерение. Так было всегда — и тогда, когда люди считали только на пальцах, и сейчас, когда существуют фантастически сложные приборы для уникальных по точности экспериментов. Для того, чтобы выражать результаты измерений, люди в свое время придумали Числа, и в результате родилась математика — наука о числах и их отношениях. Таким образом, математика — это творение чистого Разума, она имеет дело с объектами, созданными самим человеком, тогда как остальные естественные науки изучают Природу, которая появилась независимо от человека, и механизм сотворения которой пока остается тайной.

Процесс развития науки, процесс рождения, становления, расцвета и старения научных теорий достаточно хорошо понят за последние несколько сотен лет. В самом примитивном изложении он выглядит следующим образом. Допустим, имеется общепризнанная теория, которая правильно описывает некоторый круг явлений. По мере развития данной области знания производятся различные эксперименты (измерения), которые дают множество новой информации, и наконец рано или поздно появляются данные, которые противоречат существующей теории. Тогда люди создают новую модель, со своими понятиями и принципами, которая согласуется с новыми данными. Эта модель может быть развитием и модификацией старой модели (так чаще всего и происходит), или она может в корне изменить наши представления (подобные научные перевороты со-

вершаются очень редко — последний такой переворот в химии связан с созданием квантовой механики). Затем на основании новой модели формулируются предсказания, или гипотезы, которые говорят о том, что мы должны измерить (какие провести эксперименты) для того, чтобы убедиться в правильности модели. И если такие эксперименты подтверждают наши предсказания, то модель становится признанной теорией, и эта теория описывает уже более широкий круг явлений, чем ранее господствовавшая теория.

Таким образом, упрощенно механизм появления новых теорий выглядит так: ЭКСПЕРИМЕНТ – МОДЕЛЬ – ПРЕДСКАЗАНИЕ – ТЕОРИЯ. Процесс создания теории по описанной схеме может занимать всего несколько лет, как это было с теорией Бора атома водорода, или несколько столетий, как это произошло с выявлением природы света (объяснение дуализма волна – частица). Важно то, что этот процесс практически необратим. Не существует вечных теорий, не бывает моделей, даже самых подробных, которые описывают все явления природы. В Природе нарушаются любые законы, даже самые общие. Например, закон сохранения энергии нарушается при флуктуациях вакуума, хотя и на очень короткое время. Процесс познания приводит к тому, что для любой, даже самой фундаментальной теории, находятся объекты, которые не вписываются в эту теорию, и для описания которых приходится изобретать новую теорию. Точно так же, не существует неправильных теорий. Идея, ошибочная на данном уровне развития науки, может стать основой целого направления исследований на более высоком уровне, как это случилось с идеей Бертолле о существовании соединений переменного состава (см. § 1.3). Процесс познания Природы будет происходить до тех пор, пока существует человек и пока его Разум будет искать свое место в мире.

§ 1.2. Предмет химии

Различие между естественными науками состоит, главным образом, в уровне (масштабе) изучаемых явлений. В окружающем нас мире довольно условно можно выделить 4 уровня:

1. Крупномасштабная организация Вселенной — это астрономический масштаб, расстояния от миллионов световых лет до миллионов километров. Взаимодействие галактик, звездных скоплений, звезд и отдельных планет вызвано, в первую очередь, гравитационным притяжением сверхмассивных тел. Внутренняя структура и

свойства конкретных тел на этом уровне не играют, как правило, никакой роли — все определяется только массами и расстояниями.

2. Процессы, происходящие на отдельном небесном теле, образуют макроскопический уровень. Масштаб макроскопических явлений соизмерим с масштабом деятельности человека и составляет от сотен тысяч километров до миллиметров. Вихри в атмосфере, волны в океане, разрушение горных пород, полет птиц — это примеры макроскопических явлений. Можно сказать, что макроскопический уровень — это мир человека и окружающих его тел.

3. Внутренняя структура всех макроскопических тел определяется атомно-молекулярными процессами, которые составляют микроскопический уровень. Взаимодействия и превращения атомов и молекул, движения атомных ядер и электронов происходят под действием электрических сил на расстояниях от сотых долей до нескольких сотен нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Законы движения частиц на этом уровне определяются только электромагнитным взаимодействием.

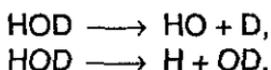
4. Атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Внутренняя структура протонов и нейтронов, их взаимодействие, а также взаимодействие других элементарных частиц определяются процессами, которые происходят на расстояниях менее 10^{-15} м . Эти процессы включают электромагнитные, сильные и слабые взаимодействия и образуют фундаментальный уровень организации Природы. Фундаментальным он называется потому, что современное состояние и будущее Вселенной зависят от взаимодействий на этом уровне в первые мгновения после Большого Взрыва, в результате которого образовалась наша Вселенная.

Процессы на сверхбольших и сверхмалых расстояниях изучают астрофизика и физика элементарных частиц. Макроскопическими процессами в живой природе занимается биология, в неживой — классическая физика. Явления, происходящие на микроскопическом, или атомно-молекулярном, уровне, — это основной предмет современной химии.

Химия — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях. В широком понимании, вещество — это любой вид материи, обладающий собственной массой, например элементарные частицы. В химии понятие вещества более узкое, а именно: вещество — это любая совокупность атомов и молекул. Уровень современной экспериментальной техники таков, что позволяет изучать превращения отдельных молекул, поэтому можно считать, что даже одна единственная молекула образует вещество, которое обладает химическими свойствами и способно превращаться в другие вещества.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава молекул, называются химическими реакциями. Традиционная химия изучает реакции, которые происходят на макроскопическом уровне (в лаборатории или в окружающем мире), и интерпретирует их на атомно-молекулярном уровне. Известно, например, что сера горит на воздухе голубым пламенем, давая резкий запах. Это — макроскопическое явление. На молекулярном уровне происходит взаимодействие молекул O_2 с молекулами серы на поверхности расплавленной серы и образование молекул SO_2 , при этом электронная плотность в молекулах перераспределяется таким образом, что разрываются связи $O-O$ и $S-S$, и образуются новые связи $S-O$. Часть энергии химической реакции выделяется в виде электромагнитного излучения, которое придает цвет пламени. Наконец, ощущение резкого запаха появляется за счет взаимодействия молекул SO_2 с определенными рецепторами нашего организма.

Современная химия способна изучать химические реакции с участием отдельных молекул, обладающих строго определенной энергией. Например, химические свойства невозбужденной молекулы воды и колебательно-возбужденной молекулы воды оказываются разными. Пользуясь этим, можно управлять течением химических реакций, подавая энергию в определенные участки молекулы. Так, «полутяжелая» вода, в которой один атом водорода замещен на атом дейтерия, способна распадаться под действием света по двум направлениям:



Оказывается, меняя способ облучения молекулы, можно со 100%-ным выходом осуществить как первую, так и вторую реакцию. Управление химическими процессами на молекулярном уровне — одна из основных особенностей современной химии.

Химия как метод изучения химических свойств и строения веществ является чрезвычайно многогранной и плодотворной наукой. На сегодняшний день известно около 15 млн. органических и около полумиллиона неорганических веществ, причем каждое из этих веществ может вступать в десятки реакций, и каждое из них имеет внутреннее строение. Эти два аспекта взаимосвязаны. Внутреннее строение определяет химические свойства; в свою очередь, по химическим свойствам мы часто можем судить о строении вещества. Строение вещества — предмет очень сложный и глубокий. Даже самые простые молекулы (например, молекула воды) имеют весьма

сложное строение, поскольку состоят из большого числа частиц (H_2O — 3 ядра и 10 электронов), а из физики известно, что взаимодействие всего трех частиц может привести к интересным и неожиданным эффектам. Поэтому строение любой молекулы — это неисчерпаемый запас знаний и открытий.

Современная химия настолько разнообразна как по объектам, так и по методам их исследования, что многие ее разделы представляют собой самостоятельные науки. Сложившееся в прошлом веке деление химии на органическую и неорганическую связано с двумя основными классами изучаемых веществ. Вместе с тем, крупнейшие разделы химии возникли на границах с другими науками. Так, взаимодействие химии и физики дало сразу две науки: *физическую химию* и *химическую физику*, причем эти науки, несмотря на сходство названий, изучают совершенно разные объекты. Физическая химия исследует вещества, состоящие из большого числа атомов и молекул, с помощью физических методов и на основе законов физики. Химическая физика основной упор делает на физическом исследовании элементарных химических процессов и строения молекул, ее предметом являются отдельные частицы вещества.

Одним из передовых направлений химии является *биохимия* — наука, изучающая химические основы жизни.

Чрезвычайно интересные результаты получены в области *космической химии*, которая занимается химическими процессами, протекающими на планетах и звездах, а также в межзвездном пространстве.

Самой молодой областью химии является возникшая буквально в последнее десятилетие *математическая химия*. Ее задача — применение математических методов для обработки химических закономерностей, поиска связей между строением и свойствами веществ, кодирования веществ по их молекулярной структуре, подсчета числа изомеров органических веществ.

Таким образом, мы видим что современная химия самым тесным образом взаимодействует со всеми другими областями естествознания. «Чистой» химии, *изолированной от других наук, сегодня уже не существует.* Ни одно серьезное химическое исследование не обходится без использования физических методов для установления структуры веществ и математических методов для анализа результатов. В данной книге мы будем постоянно выявлять и подчеркивать физические и математические аспекты химии.

Основу химии составляют атомно-молекулярная теория, теория строения атомов и молекул, закон сохранения массы и энергии и периодический закон.

§ 1.3. Атомно-молекулярная теория.

Доказательство существования атомов и молекул

Процесс познания складывается таким образом, что блестящие догадки и великие теории, являвшиеся в свое время результатом гениального творчества, через более или менее продолжительное время становятся едва ли не тривиальными фактами, которые большинство людей принимает на веру. Многие ли из нас могли бы самостоятельно, на основе наблюдений и размышлений, догадаться, что Земля круглая, или что Земля вращается вокруг Солнца, а не наоборот, и наконец, что существуют атомы и молекулы? С высоты современной науки основные положения атомно-молекулярной теории выглядят прописными истинами. Давайте, однако, отвлечемся от давно известных научных результатов, поставим себя на место ученых прошлого и попытаемся решить два основных вопроса. 1) Из чего состоят вещества? 2) Почему вещества бывают разными, и почему одни вещества могут превращаться в другие? На полное решение этих сложных вопросов наука потратила больше 2000 лет. Результатом стала атомно-молекулярная теория, основные положения которой можно сформулировать следующим образом:

1. Все вещества состоят из молекул. Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

2. Молекулы состоят из атомов. Атом — наименьшая частица элемента в химических соединениях. Разным элементам соответствуют разные атомы.

3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.

4. При химических реакциях молекулы одних веществ превращаются в молекулы других веществ. Атомы при химических реакциях не изменяются.

Как же ученые догадались о существовании атомов?

Атомы были придуманы в Греции в V в. до н.э. Философ Левкипп (500-440 до н.э.) задался вопросом, можно ли каждую часть материи, какая бы малая она ни была, разделить на еще более мелкие части. Левкипп считал, что в результате такого деления можно получить настолько малую частицу, что дальнейшее деление станет невозможным.

Ученик Левкиппа, философ Демокрит (460-370 до н.э.) назвал эти крошечные частицы «атомами» (атомос — неделимый). Он считал, что атомы каждого элемента имеют особые размеры и форму, и что именно этим объясняются различия в свойствах элементов. Вещества, которые мы видим и ошущаем, представляют собой соеди-

нения атомов различных элементов, и, изменив природу этого соединения, можно одно вещество превратить в другое.

Демокрит создал атомную теорию почти в современном виде. Однако эта теория — лишь плод философских размышлений, не связанный с окружающими явлениями. Она не была подтверждена экспериментально, поскольку древние греки вообще не проводили экспериментов. Они ставили размышления выше наблюдений.

Первый эксперимент, подтверждающий атомную природу вещества, был проведен лишь спустя 2000 лет, в 1662 г. Ирландский химик Роберт Бойль (1627-1691) сжимал воздух в U-образной трубке под действием столбика ртути и обнаружил, что объем воздуха в трубке обратно пропорционален давлению:

$$PV = \text{const}$$

Французский физик Эдм Мариотт (1630-1684) подтвердил это соотношение через 14 лет после Бойля и заметил, что оно выполняется только при постоянной температуре.

Объяснить результаты Бойля и Мариотта можно, только если признать, что воздух состоит из атомов, разделенных пустым пространством. Сжатие воздуха обусловлено сближением атомов и уменьшением объема пустого пространства.

Если газы состоят из атомов, то можно допустить, что твердые вещества и жидкости тоже состоят из атомов. Например, вода при нагревании кипит и превращается в пар, который, подобно воздуху, можно сжать. Значит, водяной пар состоит из атомов. Но если пар состоит из атомов, то почему жидкая вода и лед не могут состоять из атомов. А если это справедливо для воды, то это может быть справедливо и для других веществ.

Таким образом, эксперименты Бойля и Мариотта подтвердили существование мельчайших частиц вещества. Оставалось выяснить, что из себя представляют эти частицы.

В течение последующих 150 лет основные усилия химиков были направлены на установление состава различных веществ. Вещества, которые разлагались на более простые вещества, были названы «соединениями» (сложными веществами), — например, вода, углекислый газ, железная окалина. Вещества, которые нельзя далее разложить, назывались «элементами» (простыми веществами), например, водород, кислород, медь, золото.

В 1789 г. великий французский химик Антуан-Лоран Лавуазье (1743-1794) опубликовал знаменитую книгу «Элементарный курс химии» («Traite elementaire de chimie»), в которой систематизировал

накопленные к тому времени знания по химии. В частности, он привел список всех известных элементов, который содержал 33 вещества. Два из этих веществ были неверными в принципе (свет и тепло-род), а 8 оказались впоследствии сложными веществами (известь, кремнезем и др.).

Развитие техники количественных измерений и методов химического анализа позволило определять соотношение элементов в соединениях. Французский химик Жозеф Луи Пруст (1754-1826) после тщательных экспериментов с рядом веществ установил *закон постоянства состава*, согласно которому все соединения содержат элементы в строго определенных весовых пропорциях, независимо от способа получения. Так, например, сернистый газ, полученный сжиганием серы, или действием кислот на сульфиты, или любым другим способом, всегда содержит 1 весовую часть серы и 1 весовую часть кислорода.

Оппонент Пруста, французский химик Клод Луи Бертолле (1748-1822), напротив, утверждал, что состав соединений зависит от способа их получения. Он считал, что если в реакции двух элементов один из них взят в большом избытке, то и в образующемся соединении весовая доля данного элемента будет больше. Пруст, однако, доказал, что Бертолле получил ошибочные результаты из-за неточного анализа и использования недостаточно чистых веществ.

Удивительно, но *ошибочная для своего времени идея Бертолле является в настоящее время основой огромного направления в химии — химического материаловедения*. Основная цель материаловедов — получение материалов с заданными свойствами, а основной метод — использование зависимости состава, структуры и свойств материала от способа получения.

Закон Пруста имел для химии фундаментальное значение. Он привел к мысли о существовании молекул и подтвердил неделимость атомов. В самом деле, почему в сернистом газе весовое соотношение серы и кислорода всегда 1:1, а не 1,1:0,9 или 0,95:1,05 и т.д.? Этот результат легко объяснить, если предположить, что атомы серы соединяются с определенным числом атомов кислорода и образуют частицы сернистого газа (эти частицы и были впоследствии названы «молекулами»), причем масса атомов серы равна массе атомов кислорода.

А что происходит, если два элемента могут образовывать между собой несколько соединений? Великий английский химик Джон Дальтон (1766-1844) показал, что в этом случае на единицу веса одного из элементов приходится такие веса другого элемента, которые

относятся друг к другу как небольшие целые числа. Весовые доли любого из элементов в этих соединениях относятся друг к другу как небольшие целые числа. Так, в трех оксидах на единицу веса кислорода приходится 3,5, 2,625 и 2,333 весовых частей железа, соответственно. Отношение этих чисел равно $3,5:2,625=4:3$, $3,5:2,333=3:2$. Это экспериментальное правило было названо *законом кратных отношений*.

Из закона кратных отношений очевидно следует, что атомы элементов соединяются в молекулы, причем молекулы содержат небольшое число атомов. Измерение весового содержания элементов позволяет, с одной стороны, определять молекулярные формулы соединений, а с другой стороны — находить относительные веса атомов.

Например, одна весовая часть водорода соединяется с 8 весовыми частями кислорода, образуя воду. Если молекула воды состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода, то атом кислорода в 8 раз тяжелее атома водорода. Обратное, если мы знаем, например, что атом железа в 3,5 раза тяжелее, чем атом кислорода, то из соотношения весов $m(\text{Fe}) : m(\text{O}) = 2,333$ следует, что на два атома железа в данном соединении приходится три атома кислорода, т.е., формула соединения — Fe_2O_3 .

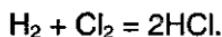
Рассуждая таким образом, Дальтон составил первую в истории таблицу атомных весов элементов. К сожалению, она оказалась во многих отношениях неверной, поскольку при определении атомных весов Дальтон часто исходил из неправильных молекулярных формул. Он считал, что атомы элементов почти всегда (за редким исключением) соединяются попарно. Формула воды по Дальтону — HO . Кроме того, Дальтон был уверен, что молекулы всех простых веществ содержат по одному атому.

Правильные формулы воды и многих других веществ были определены при исследовании химических реакций в газовой фазе. Французский химик Жозеф-Луи Гей-Люссак (1778-1850) обнаружил, что объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Один объем водорода реагирует с одним объемом хлора, и получаются два объема хлороводорода; при электролитическом разложении воды образуются один объем кислорода и два объема водорода и т.д. Это эмпирическое правило было опубликовано в 1808 г. и получило название *«закон объемных отношений»*.

Подлинный смысл закона объемных отношений выяснился после великого открытия итальянского химика Амедео Авогадро (1776-1856), который предположил, что в равных объемах любых газов

содержится одинаковое число молекул при постоянных температуре и давлении. Это означает что все газы ведут себя в некотором смысле одинаково, и что объем газа при заданных условиях не зависит от химической природы газа, а определяется только числом частиц. Измеряя объем, мы можем определить число частиц (атомов и молекул) в газовой фазе. Великая заслуга Авогадро состоит в том, что он смог установить простую связь между наблюдаемой макроскопической величиной (объемом) и микроскопическими свойствами газообразных веществ (числом частиц).

Анализируя объемные соотношения Гей-Люссака и используя свою гипотезу (которую впоследствии назвали законом), Авогадро установил, что молекулы газообразных простых веществ (кислорода, азота, водорода, хлора) двухатомны. Действительно, при реакции водорода с хлором объем не изменяется, следовательно число частиц также не меняется. Если предположить, что водород и хлор одноатомны, то за счет реакции присоединения объем должен уменьшиться в два раза. Но раз объем не изменяется, значит молекулы водорода и хлора содержат по два атома, и реакция идет по уравнению



Аналогично можно установить молекулярные формулы воды, аммиака, углекислого газа и других веществ.

Как это ни странно, но современники не оценили и не признали результаты Авогадро. Ведущие химики того времени Дальтон и Берцелиус возражали против того, что молекулы простых веществ могут быть двухатомны, поскольку полагали, что молекулы образуются только из разных атомов (положительно и отрицательно заряженных). Под давлением таких авторитетов гипотеза Авогадро была отвергнута и постепенно забыта.

Лишь почти через 50 лет, в 1858 году итальянский химик Станислао Канниццаро (1826-1910) случайно обнаружил работу Авогадро и увидел, что она позволяет четко разграничить понятия «атом» и «молекула» для газообразных веществ. Именно Канниццаро предложил определения атома и молекулы, которые приведены в начале данного параграфа, и внес полную ясность в понятия «атомный вес» и «молекулярный вес». В 1860 году в г. Карлсруэ (Германия) состоялся Первый международный химический конгресс, на котором после долгих дискуссий основные положения атомно-молекулярной теории получили всеобщее признание.

Подводя итоги, в создании и развитии атомно-молекулярной теории можно выделить 3 фундаментальных этапа: 1) рождение атом-

ной теории, создание идеи о существовании атомов (Левкипп и Демокрит); 2) первое экспериментальное подтверждение атомной теории в опытах со сжатым воздухом (закон Бойля–Мариотта); 3) открытие возможности соединения атомов в молекулы (закон кратных отношений Дальтона) и установление формул газообразных простых веществ (гипотеза Авогадро).

Интересно то, что при открытии атомов теория была впереди эксперимента (сначала придумали, а через 2000 лет доказали). В случае молекул эксперимент опередил теорию: идея существования молекул была выдвинута для объяснения экспериментального закона кратных отношений. В этом смысле история атомно-молекулярной теории является характерным примером, который отражает разные механизмы научных открытий.

§ 1.4. Закон сохранения массы и энергии

После доказательства существования атомов и молекул важнейшим открытием атомно-молекулярной теории стал закон сохранения массы, который был сформулирован в виде философской концепции великим русским ученым Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711-1765) в 1748 г. и подтвержден экспериментально им самим в 1756 г. и независимо от него французским химиком А.-Л. Лавуазье в 1789 г.

Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Опыты по сжиганию веществ, которые проводились до Ломоносова, наводили на мысль о том, что масса веществ в процессе реакции не сохраняется. При нагревании на воздухе ртуть превращалась в красную окалину, масса которой была больше массы металла. Масса золы, образующейся при сгорании дерева, напротив, всегда меньше массы исходного вещества. Немецкий врач и химик Эрнст Шталь (1660-1734) пытался объяснить эти явления тем, что горючие вещества содержат некую субстанцию — *флогистон* (от греческого флогистос — горючий), которая в процессе горения улетучивается или передается от одного вещества к другому. Это означало, что горение вещества есть реакция разложения на флогистон и негорючий остаток. Но тогда получалось, что есть положительный флогистон (содержится в дереве), который приводит к уменьшению массы при горении, и отрицательный (в металлах), который дает увеличение массы.

Ломоносов провел простой опыт, который показал, что горение металла есть реакция присоединения, а увеличение массы металла происходит за счет присоединения части воздуха. Он прокаливал металлы в запаянном стеклянном сосуде и обнаружил, что масса сосуда не изменялась, хотя химическая реакция происходила. После того, как сосуд был вскрыт, туда устремлялся воздух, и масса сосуда увеличивалась. Таким образом, при аккуратном измерении массы ВСЕХ участников реакции выясняется, что масса веществ при химической реакции сохраняется.

К сожалению, как это не раз случалось за последние 250 лет, открытие русского ученого не было замечено зарубежными учеными. Закон сохранения массы утвердился в химии только после аккуратных и тщательно обоснованных опытов Лавуазье, который проводил реакции сжигания металлов и восстановления оксидов металлов углем и ни в одном случае не обнаружил уменьшения или увеличения массы продуктов реакции по сравнению с исходными веществами.

Закон сохранения массы имел огромное значение для атомно-молекулярной теории. Он подтвердил, что атомы являются неделимыми и при химических реакциях не изменяются. Молекулы при реакции обмениваются атомами, но общее число атомов каждого вида не изменяется, и поэтому общая масса веществ в процессе реакции сохраняется.

Закон сохранения массы является частным случаем общего закона природы — закона сохранения энергии, который утверждает, что энергия изолированной системы постоянна. Энергия — это мера движения и взаимодействия различных видов материи. При любых процессах в изолированной системе энергия не производится и не уничтожается, она может только переходить из одной формы в другую. Например, энергия электромагнитного излучения, действующего на молекулу, может переходить в энергию вращательного движения молекулы или поступательного движения атомов; напротив, энергия химического взаимодействия может переходить в энергию излучения.

Закон сохранения энергии как философский принцип не выводится из более общих постулатов. С физической точки зрения, закон сохранения энергии является следствием однородности времени, т.е. того факта, что законы природы со временем не меняются. Нарушения закона сохранения энергии возможны при некоторых физических процессах (рождение виртуальных частиц в вакууме), однако длительность таких процессов очень мала, и нарушение закона сохранения энергии не может быть зарегистрировано экспериментально.

Одной из форм энергии является так называемая энергия покоя, которая связана с массой соотношением Эйнштейна

$$E_0 = m_0 \cdot c^2,$$

где c — скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с). Это соотношение показывает, что масса может переходить в энергию и наоборот. Именно это и происходит во всех ядерных реакциях, и поэтому закон сохранения массы в ядерных процессах нарушается. Однако, закон сохранения энергии остается справедливым и в этом случае, если учитывать энергию покоя.

В химических реакциях изменение массы, вызванное выделением или поглощением энергии, очень мало. Типичный тепловой эффект химической реакции по порядку величины равен 100 кДж/моль. Посчитаем, как при это изменяется масса:

$$\Delta m = \Delta E / c^2 = 10^5 / (3 \cdot 10^8)^2 \sim 10^{-12} \text{ кг/моль} = 10^{-9} \text{ г/моль}.$$

Ясно, что такое малое изменение массы невозможно зарегистрировать экспериментально, поэтому можно утверждать, что в химических реакциях закон сохранения массы выполняется практически точно.

§ 1.5. Периодический закон. История открытия

Утверждение атомно-молекулярной теории на рубеже 18-19 веков сопровождалось бурным ростом числа известных химических элементов. Только за первое десятилетие 19 в. было открыто 14 новых элементов. Рекордсменом среди первооткрывателей оказался английский химик Гемфри Дэви (1778-1829), который за один год с помощью электролиза получил 6 новых простых веществ (натрий, калий, магний, кальций, стронций, барий). К 1830 году число известных элементов достигло 55.

Существование такого количества элементов, весьма разнородных по своим свойствам, озадачивало химиков и требовало упорядочения и систематизации элементов. Очень многие ученые занимались поисками закономерностей в списке элементов и добивались определенного прогресса. Мы рассмотрим три наиболее значительные работы, которые оспаривали приоритет открытия периодического закона у Д.И. Менделеева.

Решающую роль для выявления периодичности сыграл первый Международный химический конгресс (1860 г.), после которого

стало ясно, что основной характеристикой химического элемента является его атомный вес. Француз Б. де Шанкуртуа в 1862 г. впервые расположил элементы в порядке возрастания атомных весов и разместил их по спирали вокруг цилиндра. Каждый виток спирали содержал по 16 элементов; сходные элементы, как правило, попадали в вертикальные столбцы, хотя имели место и значительные расхождения. Хотя работа де Шанкуртуа осталась незамеченной, выдвинутая им идея сортировки элементов в порядке возрастания атомных весов оказалась плодотворной.

Двумя годами позже английский химик Джон Ньюлендс, руководствуясь этой идеей, разместил элементы в виде таблицы и заметил, что свойства элементов периодически повторяются через каждые семь номеров. Например, хлор по свойствам похож на фтор, калий — на натрий, селен — на серу и т.д. Данную закономерность Ньюлендс назвал «законом октав», фактически предвосхитив понятие периода. К сожалению, Ньюлендс настаивал на том, что длина периода (равная семи) является неизменной, поэтому его таблица содержит, наряду с правильными закономерностями, множество случайных пар (кобальт — хлор, железо — сера и даже углерод — ртуть).

Немецкий ученый Лотар Мейер в 1870 г. построил график зависимости атомного объема элементов от их атомного веса и обнаружил отчетливую периодическую зависимость, причем длина периода, вопреки закону октав, была переменной величиной.

Во всех этих работах много общего. Де Шанкуртуа, Ньюлендс и Мейер открыли проявления периодичности изменения свойств элементов в зависимости от их атомного веса. Однако они не смогли создать единую периодическую систему всех элементов, поскольку в открытых ими закономерностях многие элементы не находили своего места. Никаких серьезных выводов из своих наблюдений этим ученым также сделать не удалось, хотя они чувствовали, что многочисленные соотношения между атомными весами элементов являются проявлениями какого-то общего закона.

Этот общий закон был открыт великим русским химиком Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834-1907) в 1869 г. Менделеев сформулировал периодический закон в виде следующих основных положений.

- 1) Элементы, расположенные по величине атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.
- 2) Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с атомным весом 65-75.

3) Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии.

4) Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атомов.

Первое положение было известно еще до Менделеева, однако именно Менделеев придал ему характер всеобщего закона, предсказав на его основе существование еще не открытых элементов, изменив атомные веса ряда элементов и расположив некоторые элементы в таблице вопреки их атомным весам, но в полном соответствии с их свойствами (главным образом, валентностью). Положения (2)-(4) открыты только Менделеевым и являются логическими следствиями из периодического закона. Правильность этих следствий, подтвержденная многими опытами в течение последующих двух десятилетий, позволила говорить о периодическом законе как о строгом законе природы.

Используя эти положения, Менделеев составил свой вариант периодической системы элементов. Первый черновой набросок новой таблицы элементов появился 17 февраля (1 марта по новому стилю) 1869 г., а типографский вариант таблицы был опубликован 1 марта в небольшой заметке под названием «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве» (рис. 1.1). 6 марта 1869 г. официальное сообщение об открытии Менделеева сделал профессор Меншуткин на заседании Русского химического общества.

Весьма поучителен процесс открытия периодического закона. Сам Менделеев рассказывал об этом так: «Невольно зародилась мысль о том, что между массой и химическими свойствами необходимо должна быть связь. А так как масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончательно в виде весов атомов, то надо искать функциональное соответствие между индивидуальными свойствами элементов и их атомными весами. Искать же что-либо, хотя бы грибы или какую-нибудь зависимость, нельзя иначе, как смотря и пробуя. Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, сомневаясь во многих неясностях, я ни минуты не сомневался в общности сделанного вывода, так как случайность допустить было невозможно».

В самой первой таблице Менделеева все элементы до кальция включительно — такие же, как в современных таблицах (за исключением благородных газов) (рис. 1.1). Если далее исходить только из

принципа увеличения атомных весов, то следующими элементами после кальция должны были быть ванадий ($A = 51$), хром ($A = 52$) и титан ($A = 52$). Менделеев, однако, поставил после кальция знак вопроса, а следом поместил титан, изменив его атомный вес с 52 до 50. Неизвестному элементу, обозначенному знаком вопроса, был приписан атомный вес $A = 45$, являющийся средним арифметическим между атомными весами кальция и титана. Далее, между цинком и мышьяком Менделеев оставил место сразу для двух еще не открытых элементов. Кроме того, он поместил теллур перед иодом, хотя последний имеет меньший атомный вес. При таком расположении элементов все горизонтальные ряды в таблице содержали только сходные элементы, и отчетливо проявлялась периодичность изменения свойств элементов.

			Ti—50	Zr—90	?—180.
			V—51	Nb—94	Ta—182.
			Cr—52	Mo—96	W—186.
			Mn—55	Rh—104,4	Pt—197,4
			Fe—56	Ru—104,4	Ir—196.
		Ni—Co—59		Pt—106,6	Os—199.
			Cu—63,6	Ag—108	Hg—200.
H—1			Zn—65,4	Cd—112	
	Be—9,4	Mg—24	?—68	U—116	Au—197?
	B—11	Al—27,4	?—70	Sn—118	
	C—12	Si—28	As—75	Sb—122	Bi—210
	N—14	P—31	Se—79,4	Te—128?	
	O—16	S—32	Br—80	I—127	
	F—19	Cl—35,5	Rb—85,4	Cs—132	Tl—204
Li—7	Na—23	K—39	Sr—87,6	Ba—137	Pb—207.
		Ca—40	Ce—92		
		?—45	?Er—56	La—94	
		?Er—56	?Yt—60	Di—95	
		?Yt—60	?In—75,6	Th—118?	

Рис. 1.1. Фрагмент страницы из статьи Д.И. Менделеева, содержащей первую в истории периодическую систему элементов.

В последующие два года Менделеев значительно усовершенствовал систему элементов. В 1871 г. вышло первое издание учебника Менделеева «Основы химии», в котором приведена периодическая система в почти современном виде, с группами и периодами. Там же появилась более знакомая нам формулировка периодического закона:

«Физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.»

Замечательно то, что Менделеев не только предсказал существование новых элементов, но и описал их свойства. В 1871 г. в журнале Русского химического общества появилась статья Менделеева «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов». В этой статье были подробно описаны свойства трех неизвестных элементов, которые Менделеев назвал экабор (эка на санскрите означает «одно и то же»), экаалюминий и экасилиций.

Согласно Менделееву, химические свойства новых элементов и формулы их основных соединений должны быть такими же, как и у их аналогов. Например, кремний не вытесняет водорода из кислот, образует оксид SiO_2 , а его соли (хлорид и фторид) полностью гидролизуются. Следовательно, экасилиций также не будет реагировать с кислотами, формула его оксида будет ЭО_2 , и его соли будут разлагаться водой. Атомные веса элементов и физические свойства их соединений (плотность, температура кипения) Менделеев рассчитывал как среднее арифметическое между аналогичными величинами для соседей по группе и периоду. Например, экабор, расположенный в периоде между кальцием (атомный вес 40, плотность $1,5 \text{ г/см}^3$) и титаном (атомный вес 48, плотность $4,5 \text{ г/см}^3$), должен иметь атомный вес $(40+48)/2 = 44$ и плотность $(1,5+4,5)/2 = 3,0 \text{ г/см}^3$.

В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран, исследуя спектры цинковой руды, обнаружил следы нового элемента, который он назвал галлием в честь своей родины (Галлия — древнеримское название Франции). Ученому удалось выделить этот элемент в чистом виде и изучить его свойства. Узнав об этом открытии, Менделеев увидел, что свойства галлия совпадают со свойствами предсказанного им экаалюминия. Более того, Менделеев сообщил Лекок де Буабодрану, что тот неверно измерил плотность галлия, которая должна быть равна $5,9-6,0 \text{ г/см}^3$ вместо $4,7 \text{ г/см}^3$. Действительно, более аккуратные измерения привели к правильному значению $5,904 \text{ г/см}^3$.

Через 4 года шведский химик Л. Нильсон при разделении редкоземельных элементов, полученных из минерала гадолинита, выделил новый элемент и назвал его скандием. Коллега Нильсона, П. Клеве сразу же указал на сходство свойств скандия и описанного Менделеевым экабора.

Окончательного признания периодический закон Д.И. Менделеева добился после 1886 г., когда немецкий химик К. Винклер, анализируя серебряную руду, получил элемент, который он назвал германием. Свойства германия и его соединений практически полностью совпали с предсказаниями Менделеева.

Таким образом, Менделеев провел блестящий теоретический анализ огромного числа экспериментальных данных, синтезировал свои результаты в виде общего закона и сделал на его основе предсказания, которые вскоре были подтверждены экспериментально. Эта работа является классическим примером научного подхода к познанию окружающего мира.

В рамках науки конца 19 века обосновать периодический закон было невозможно. Сам Менделеев писал в очередном издании «Основ химии»: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц». Элементы квантовой механики атомов, которая позволила объяснить периодичность изменения свойств элементов, мы изложим в главе 2.

Рассмотрим кратко структуру периодической системы элементов. Существует два основных варианта изображения периодической системы: короткий вариант более распространен в нашей стране, тогда как длинный вариант чаще используется в западных странах.

В коротком варианте периодическая система состоит из 7 периодов (10 рядов) и 8 групп. Периодом называется наименьшая последовательность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) и заканчивающаяся инертным газом. Первый период содержит 2 элемента, второй и третий — по 8, четвертый и пятый — по 18, шестой — 32 и седьмой (незавершенный) — 23 элемента.

Физическое обоснование периодического закона и структуры периодической системы с точки зрения электронного строения атома мы дадим в главе 2.

§ 1.6. Основные понятия химии

Теперь мы отвлечемся от истории открытия законов химии и сформулируем некоторые важные понятия химии.

Атом — это наименьшая частица элемента в химических соединениях (определение Каннищаро (1860)).

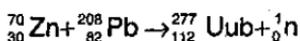
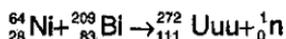
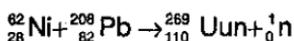
Современное определение атома учитывает его строение.

Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Частица, состоящая из ядра и электронов и имеющая заряд, называется атомным ионом.

Данное определение охватывает и некоторые экзотические атомы, например атом позитрония, который состоит из электрона и его античастицы — положительно заряженного позитрона (который играет роль ядра).

Химический элемент — это вид атомов с определенным зарядом ядра. Например, элемент «кислород» включает атомы O, входящие в состав любых соединений (CuSO₄, CO₂, O₃ и т.д.). В настоящее время достоверно известны 112 элементов.

Последние три элемента были получены в 1994-1996 гг. на ускорителе тяжелых ионов в г. Дармштадте (Германия) в количестве всего лишь одного, трех и одного атомов соответственно! Новые элементы образовались при бомбардировке ионами свинцовой и висмутовой мишеней в результате следующих реакций:



(символы Uun, Uuu, Uub обозначают названия элементов по номенклатуре ИЮПАК: 110 — унунний (т.е., один-один-ноль), 111 — унунний (один-один-один), 112 — унунбий (один-один-два)).

Атомы химических элементов взаимодействуют друг с другом и образуют молекулы.

Молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами (определение Каннищаро (1860)).

С современной точки зрения *молекула* — это наименьшая электронейтральная замкнутая совокупность атомов, образующих определенную структуру с помощью химических связей. Слово «замкнутая» в данном определении означает, что атомы в молекуле взаимодействуют друг с другом и не взаимодействуют с атомами других молекул. Система взаимодействующих атомов, имеющая заряд, называется молекулярным ионом.

Индивидуальные молекулы существуют только в газовой фазе. Например, пары воды состоят из молекул H₂O, которые отделены друг от друга значительными расстояниями и химически не взаимодействуют. В жидкой воде или во льду между молекулами H₂O образуются водородные связи, которые связывают их в агрегаты. Поэтому H₂O уже не является замкнутой системой и не может считаться молекулой (подробнее об агрегатных состояниях — см. гл. 4).

В газовой фазе существует огромное число самых разнообразных молекул, поскольку, в принципе, любой атом может при определен-

ном возбуждении реагировать с любым другим атомом или молекулой. Получены и подробно исследованы такие любопытные молекулы и ионы, как NaK , He_2 , HeAg , H_3^+ , Na_4 , $\text{Ar-H}_2\text{O}$, HCl-CO_2 , CH_5^+ и др.

Вещество — это любая совокупность атомов и молекул, находящаяся в определенном агрегатном состоянии. Вещества бывают простые и сложные. В состав простых веществ входят атомы только одного элемента. Сложные вещества, или химические соединения, содержат атомы нескольких элементов.

Очень важно различать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Например, углерод как простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами. Углерод как химический элемент — это просто вид атомов с зарядом ядра +6, которые могут входить в состав простых веществ (графит, алмаз и др.) или сложных веществ (сода, углекислый газ, уксусная кислота).

Многие элементы образуют несколько простых веществ, различающихся составом или строением. Это явление называется *аллотропией*, а соответствующие простые вещества — аллотропными модификациями. В качестве примера можно привести элемент кислород, который имеет две аллотропные модификации — кислород O_2 и озон O_3 , и элемент углерод, который образует 4 простых вещества — алмаз, графит, карбин и фуллерен C_{60} ¹.

Многие из современных химических символов придумал шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779-1848), который предложил обозначать элемент первой буквой его латинского названия. Если эта буква уже занята другим элементом, то добавляется вторая буква. Так, углерод, известный человеку с незапамятных времен, обозначается буквой C (*Carbonium*), а кальций и хлор, открытые намного позже, — двумя буквами, Ca (*Calcium*) и Cl (*Chlorum*), соответственно.

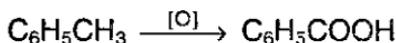
Состав соединений обозначается с помощью химических формул, которые состоят из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов данного элемента в составе моле-

¹ Новая аллотропная форма углерода C_{60} называется бакминстерфуллерен (или просто фуллерен). Она была впервые получена в 1985 году в струе чистого гелия, со сверхзвуковой скоростью обдувающей графитовый электрод, поверхность которого облучали мощным лазером. Молекула C_{60} похожа на футбольный мяч. Точнее, она представляет собой сфероид с икосаэдрической симметрией, в каждой вершине которого находится атом углерода, связанный с тремя другими атомами с помощью σ -связей. 60 π -электронов (по одному от каждого атома) образуют единую сопряженную систему. Молекула C_{60} является родоначальником целого класса интересных соединений подобно тому, как бензол — родоначальник ароматических соединений. В 1996 г. ученые, открывшие это вещество, были удостоены Нобелевской премии по химии.

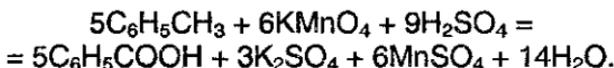
кулы. Химические формулы газообразных веществ отражают состав молекулы (H_2 , He, $COCl_2$, O_3), а формулы твердых и жидких веществ, как правило, описывают простейшее соотношение атомов элементов (CaS , C, H_2O), поскольку для таких веществ понятие молекулы является неопределенным (см. гл. 3).

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения, называют химическими реакциями. При химических реакциях ядра атомов не затрагиваются, и число атомов каждого элемента сохраняется. Классификациями химических реакций осуществляется по многим признакам (см. гл. 7): по типу превращения (реакции соединения, разложения, обмена), по тепловому эффекту (экзо- и эндотермические реакции), по степени превращения веществ (обратимые и необратимые реакции), по способу разрыва химической связи (гомо- и гетеролитические реакции), по степени окисления (окислительно-восстановительные и обменные реакции).

Химические реакции записывают посредством *химических уравнений* и *схем*, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы.



(схема окисления толуола в бензойную кислоту),



(реакция окисления толуола кислотным раствором перманганата калия). Коэффициенты перед формулами веществ в химических уравнениях называют *стехиометрическими коэффициентами* (стехиометрия — раздел химии, изучающий объемные и массовые соотношения между реагирующими веществами). Количества веществ, которые точно соответствуют уравнению реакции, называют стехиометрическими количествами.

Массы атомов и молекул очень малы, поэтому в качестве единицы измерения удобно выбрать массу одного из атомов и выразить массы остальных атомов относительно нее. Именно так и поступал основоположник атомной теории Дальтон, который составил таблицу атомных масс, приняв массу атома водорода за единицу.

До 1961 г. в физике за атомную единицу массы (сокращенно а.е.м.) принимали $1/16$ массы атома кислорода ^{16}O , а в химии — $1/16$ средней атомной массы природного кислорода, который явля-

ется смесью трех изотопов. Химическая единица массы была на 0,03% больше, чем физическая.

В настоящее время в физике и химии принята единая система измерения. В качестве стандартной единицы атомной массы выбрана 1/12 часть массы атома углерода ^{12}C

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная атомная масса элемента (обозначается A_r) — это безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1/12 массы атома ^{12}C . При расчете относительной атомной массы учитывается распространенность изотопов элементов в земной коре. Например, хлор имеет два изотопа: ^{35}Cl (75,5%) и ^{37}Cl (24,5%). Относительная атомная масса хлора равна:

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{0,755 \cdot m(^{35}\text{Cl}) + 0,245 \cdot m(^{37}\text{Cl})}{1/12 m(^{12}\text{C})} = 35,5.$$

Из определения относительной атомной массы следует, что средняя абсолютная масса атома равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.:

$$m(\text{Cl}) = 35,5 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 5,89 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса вещества (обозначается M_r) — это безразмерная величина, равная отношению массы молекулы вещества к 1/12 массы атома ^{12}C . Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс атомов, входящих в состав молекулы, например:

$$M_r(\text{N}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{N}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 14,0067 + 15,9994 = 44,0128.$$

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения — моль.

Моль — это количество вещества, которое содержит столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов углерода содержится в 12 г изотопа ^{12}C .

Масса одного атома ^{12}C равна 12 а.е.м. (по определению а.е.м.), поэтому число атомов в 12 г изотопа ^{12}C равно:

$$N_A = 12 \text{ г} / 12 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1 / 1,66057 \cdot 10^{-24} = 6,0221 \cdot 10^{23}.$$

Таким образом, моль вещества содержит $6,0221 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества.

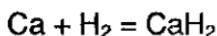
Физическую величину N_A называют *постоянной Авогадро*, она имеет размерность $[N_A] = \text{моль}^{-1}$. Число $6,0221 \cdot 10^{23}$ называют числом Авогадро.

Молярная масса (обозначается M) — это масса 1 моль вещества. Легко показать, что численные значения молярной массы M и относительной молекулярной массы M_r равны, однако первая величина имеет размерность $[M] = \text{г/моль}$, а вторая безразмерна:

$$M = N_A \cdot m(1 \text{ молекулы}) = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r$$

Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 44 а.е.м., то масса одного моля молекул равна 44 г.

Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на г). Например, уравнение реакции



означает, что один атом кальция реагирует с одной молекулой водорода, или, что одно и то же, один моль кальция реагирует с одним моль водорода.

Число молей (ν), содержащееся в веществе массой m г, определяется по формуле

$$\nu = m / M.$$

§ 1.7. Газовые законы

Изучение свойств газообразных веществ и химических реакций с участием газов сыграло настолько важную роль в становлении атомно-молекулярной теории, что газовые законы заслуживают специального рассмотрения (см. § 4.2). В данном разделе мы изучим законы поведения идеальных газов, молекулы которых не взаимодействуют друг с другом.

Состояние идеального газа заданной массы характеризуется тремя параметрами: давлением P , объемом V и температурой T . Между этими величинами были экспериментально установлены следующие соотношения.

1) При постоянной температуре

$$P_1V_1 = P_2V_2, \text{ или } PV = \text{const (закон Бойля-Мариотта).}$$

2) При постоянном давлении

$$V_1/T_1 = V_2/T_2, \text{ или } V/T = \text{const (закон Гей-Люссака).}$$

3) При постоянном объеме

$$P_1/T_1 = P_2/T_2, \text{ или } P/T = \text{const (закон Шарля).}$$

Эти три закона можно объединить в один универсальный газовый закон:

$$P_1V_1 / T_1 = P_2V_2 / T_2, \text{ или } PV/T = \text{const.}$$

Это уравнение было установлено французским физиком Б. Клапейроном в 1834 г. Значение постоянной в уравнении зависит только от количества вещества газа. Уравнение для одного моля газа было выведено Д.И. Менделеевым в 1874 г. Для одного моля газа постоянная называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается R :

$$PV = RT,$$

где

$$R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = 0,0821 \text{ л}\cdot\text{атм/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Для произвольного количества газа ν правую часть этого уравнения надо умножить на ν :

$$PV = \nu RT,$$

И, наконец, подставляя в это уравнение выражение для числа молей, находим наиболее общее уравнение состояния идеального газа

$$PV = (m/M) \cdot RT,$$

которое называют *уравнением Клапейрона-Менделеева*. Это уравнение справедливо для всех газов в любых количествах и для всех значений P , V и T , при которых газы можно считать идеальными.

Рассмотрим некоторые следствия из уравнения Клапейрона-Менделеева.

Нормальными условиями (сокращенно н.у.) для газов считаются давление $P_0 = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$ и температура $T_0 = 273,15 \text{ К} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. Найдем объем одного моля газа при н.у.:

$$V_m = RT_0 / P_0 = 8,314 \cdot 273,15 / 101,325 = 22,413 \text{ л/моль.}$$

Уравнение Клапейрона–Менделеева позволяет найти количество вещества газа по его объему. При нормальных условиях

$$v = V / V_m = V / (22,413 \text{ л/моль}).$$

При произвольных условиях

$$v = PV / (RT),$$

при этом объем газа следует выражать в литрах, а значение R зависит от размерности давления.

Многие химические реакции, в том числе и газовые, проводят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях из уравнения Клапейрона–Менделеева следуют два замечательных результата.

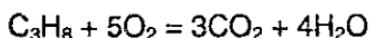
$$1) \quad V = vRT / P = v \cdot (RT/P).$$

Выражение в скобках является постоянным при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Это означает, что

$$V_1 / v_1 = V_2 / v_2, \text{ или } V \sim v.$$

Следовательно, объем газа прямо пропорционален числу молей (и числу молекул), причем коэффициент пропорциональности (RT/P) одинаков для всех газов и зависит только от давления и температуры. Это есть не что иное, как *закон Авогадро*.

Из этого же утверждения вытекает закон объемных отношений Гей-Люссака (см. § 1.3). Рассмотрим реакцию горения пропана. Уравнение реакции



свидетельствует о том, что для сгорания 1 моль C_3H_8 требуется 5 моль O_2 , и при этом образуется 3 моль CO_2 и 4 моль паров H_2O . Но число молей пропорционально объему газа, поэтому

$$V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1:5:3:4,$$

если объемы всех газов измерены при одинаковых условиях. Таким образом, при стехиометрических расчетах газовых реакций вместо числа молей газов можно использовать их объемы.

2) Найдем с помощью уравнения Клапейрона–Менделеева выражение для плотности газов.

$$\rho = m / V = PM / RT = (P/RT) \cdot M.$$

Выражение в скобках является постоянным при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Это означает, что

$$\rho_1 / M_1 = \rho_2 / M_2, \text{ или } \rho \sim M.$$

Следовательно, плотность газов прямо пропорциональна их молярной массе при заданных давлении и температуре. Этот результат позволяет ввести относительную плотность газов, которая показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Плотность газа В по газу А определяется следующим образом:

$$D_A(B) = \rho(B) / \rho(A) = M(B) / M(A).$$

Например, азот тяжелее гелия в 7 раз, поскольку плотность азота по гелию равна:

$$D_{\text{He}}(\text{N}_2) = M(\text{N}_2) / M(\text{He}) = 28 / 4 = 7.$$

§ 1.8. Задачи с решениями

Задача 1. Вычислите число атомов азота в 100 г карбоната аммония, содержащего 10% неазотистых примесей.

Решение. Большинство расчетных задач лучше решать в молях. Масса чистого карбоната аммония равна $m((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 100 \cdot 0,9 = 90$ г. Число молей карбоната аммония составляет $\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = m/M = 90/96 = 0,938$ моль. Согласно химической формуле $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, в одном его моле содержится два моля N, поэтому $\nu(\text{N}) = 2\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 1,876$. Число атомов азота получается умножением числа молей азота на постоянную Авогадро: $N(\text{N}) = \nu \cdot N_A = 1,876 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,13 \cdot 10^{24}$.

Ответ. $1,13 \cdot 10^{24}$ атомов азота.

Задача 2. Определите формулу химического соединения, если массовые доли составляющих его элементов равны: H — 2,04%, S — 32,65%, O — 65,31%.

Решение. По массовым долям элементов можно найти только простейшую формулу. Возьмем образец вещества массой 100 г и найдем отношение количеств элементов (в молях) в этом образце. Для этого следует разделить массу каждого элемента на его относительную атомную массу:

$$\nu(\text{H}) : \nu(\text{S}) : \nu(\text{O}) = 2,04/1 : 32,65/32 : 65,31/16 = 2,04 : 1,02 : 4,08.$$

Наименьшее из чисел (1,02) принимаем за единицу и находим отношение:

$$v(\text{H}) : v(\text{S}) : v(\text{O}) = 2 : 1 : 4.$$

Оно означает, что в молекуле химического соединения на 2 атома водорода приходится 1 атом серы и 4 атома кислорода, следовательно, формула искомого соединения — H_2SO_4 .

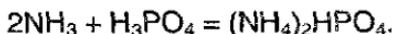
Ответ. H_2SO_4 .

Задача 3. Определите формулу вещества, если известно, что оно содержит 6,25% P, 12,5% N, 56,25% H, 25,0% O (по молям). Назовите это вещество, предложите способ его получения и напишите одно уравнение реакции с его участием.

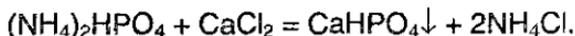
Решение. В предыдущей задаче были даны массовые доли элементов, которые затем перевели в мольные доли и по ним нашли простейшую формулу. В этой задаче мольные доли уже даны. Возьмем 1 моль вещества и найдем количества элементов в нем:

$$v(\text{P}) : v(\text{N}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) = 0,0625 : 0,125 : 0,5625 : 0,25 = 1 : 2 : 9 : 4.$$

Отсюда простейшая формула — $\text{PN}_2\text{H}_9\text{O}_4$. Этой формуле отвечает гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Это вещество получают взаимодействием концентрированного раствора аммиака с точно рассчитанным количеством фосфорной кислоты:



Простейшая реакция, которую можно придумать с участием этого вещества, — это обменная реакция с растворимыми солями кальция в водном растворе:



Ответ. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Задача 4. Установите формулу кристаллогидрата сульфата железа (II), если известно, что эта соль содержит 45,32% воды по массе.

Решение. 1-й способ. Пусть в состав молекулы кристаллогидрата входят x молекул воды. Общая формула соли $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Один моль этой соли имеет массу $152 + 18x$ г и содержит $18x$ г воды. Массовая доля воды равна

$$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 18x / (152 + 18x) = 0,4532,$$

откуда $x = 7$.

2-й способ. Массовая доля соли в кристаллогидрате равна $100\% - 45,32\% = 54,68\%$. Один моль безводной соли $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ имеет массу 152 г, что составляет 54,68% от массы одного моля кристаллогидрата. Значит, молярная масса кристаллогидрата равна:

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 152 / 0,5468 = 278 \text{ г/моль,}$$

откуда находим, что $x = 7$.

Ответ. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Задача 5. При нормальных условиях 12 л газовой смеси, состоящей из аммиака и оксида углерода (IV), имеют массу 18 г. Сколько литров каждого из газов содержит смесь?

Решение. Пусть $V(\text{NH}_3) = x$ л, $V(\text{CO}_2) = y$ л. Массы газов равны: $m(\text{NH}_3) = x/22,4 \cdot 17$ г, $m(\text{CO}_2) = y/22,4 \cdot 44$ г. Составим систему уравнений:

$$\begin{aligned}x + y &= 12 \text{ (объем смеси),} \\x/22,4 \cdot 17 + y/22,4 \cdot 44 &= 18 \text{ (масса смеси).}\end{aligned}$$

Решая систему, находим: $x = 4,62$ л, $y = 7,38$ л.

Ответ. 4,62 л NH_3 , 7,38 л CO_2 .

Задача 6. Вычислите массовую долю хрома в смеси хромата калия и дихромата калия, в которой массовая доля калия равна 35%.

Решение. Возьмем один моль смеси и пусть $\nu(\text{K}_2\text{CrO}_4) = x$, $\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1 - x$, тогда масса смеси равна $194x + 294(1 - x) = 294 - 100x$. Количество калия в смеси равно $\nu(\text{K}) = 2x + 2(1 - x) = 2$ моль, а его масса составляет $m(\text{K}) = 2 \cdot 39 = 78$ г. По определению, массовая доля калия равна:

$$\omega(\text{K}) = 78 / (294 - 100x) = 0,35,$$

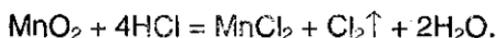
откуда $x = 0,71$. Количество хрома в смеси равно $\nu(\text{Cr}) = x + 2(1 - x) = 2 - x = 1,29$ моль, а его масса составляет $m(\text{Cr}) = 1,29 \cdot 52 = 67$ г. Массовая доля хрома равна:

$$\omega(\text{Cr}) = 67 / (294 - 100 \cdot 0,71) = 0,30.$$

Ответ. $\omega(\text{Cr}) = 0,30$.

Задача 7. При действии избытка соляной кислоты на 8,24 г смеси оксида марганца (IV) с неизвестным оксидом MO_2 , который не реагирует с соляной кислотой, получено 1,344 л газа (при н.у.). В ходе другого опыта установлено, что мольное отношение оксида марганца (IV) к неизвестному оксиду равно 3:1. Установите формулу неизвестного оксида и вычислите его массовую долю в смеси.

Решение. По реакции MnO_2 с соляной кислотой выделяется хлор:



Согласно уравнению реакции, количество MnO_2 равно количеству выделившегося Cl_2 :

$$\nu(\text{MnO}_2) = \nu(\text{Cl}_2) = V / V_m = 1,344 / 22,4 = 0,06 \text{ моль.}$$

Масса MnO_2 в смеси составляет $0,06 \cdot 87 = 5,22$ г. Масса второго оксида равна $8,24 - 5,22 = 3,02$ г, а его количество, по условию, равно $0,06/3 = 0,02$ моль. Молярная масса искомого оксида равна $M(\text{MO}_2) = 3,02/0,02 = 151$ г/моль, откуда атомная масса элемента M равна $151 - 32 = 119$ г/моль. Полученное значение атомной массы соответствует олову, Sn . Следовательно, в смеси содержится оксид SnO_2 , и его массовая доля равна $3,02/8,24 = 0,367$, или 36,7%.

Ответ. 36,7% SnO_2 .

Задача 8. При взаимодействии 10 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 4 л водорода (н.у.). Определите этот металл.

Решение. Обозначим валентность металла в образующейся соли через k . Поскольку формула кислоты неизвестна, мы можем записать лишь сокращенное ионное уравнение:



Согласно уравнению, $\nu(\text{Me}) = 2/k \cdot \nu(\text{H}_2) = 2/k \cdot (4/22,4) = 0,357/k$ моль. Отсюда атомная масса металла равна $A(\text{Me}) = 10/(0,357/k) = 28k$ г/моль. Теперь надо перебрать значения k от 1 до 4 (металлы с валентностью больше 4 не образуют катионов в растворе) и посмотреть, существуют ли металлы с данной молярной массой и данной валентностью.

$k = 1, A = 28$. Элемент — кремний, неметалл. Не подходит.

$k = 2, A = 56$. Элемент — железо, валентность 2. Подходит.

$k = 3, A = 84$. Элемент — криптон, неметалл. Не подходит.

$k = 4, A = 112$. Элемент — кадмий. Кадмий не образует четырехзарядных ионов. Не подходит.

Ответ. Железо.

§ 1.9. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько молекул содержится в стакане воды?
2. Рассчитайте, какова масса (в граммах) одной молекулы азота.
3. Вычислите число атомов азота в 20 г мочевины (карбамида), содержащей 10% неазотистых примесей.

4. Сколько атомов водорода содержится а) в 10 моль бутана, б) в 3 л аммиака (н.у.), в) в 2 г метиламина?
5. Вычислите массу хлора, содержащегося в 15 г хлорэтена.
6. Покажите, пользуясь определениями, что молярная масса численно равна относительной молекулярной. Какие размерности имеют эти величины?
7. Найдите молярные объемы воды и пентана (плотность 0,626 г/мл) при нормальных условиях.
8. Химический состав минерала серпентина условно передается формулой $Mg_3H_4Si_2O_9$. Выразите формулу этого минерала в виде соединений оксидов.
9. Некоторый газ горит в хлоре, образуя азот и хлороводород, причем объемы вступившего в реакцию хлора и образовавшегося азота относятся как 3:1. Какой это газ?
10. Определите формулу вещества, если известно, что оно содержит 7,69% Ag, 23,08% N, 46,15% H, 23,08% O (по молям).
11. Одинаковое ли число молекул: а) в 0,5 г азота и 0,5 г метана, б) в 0,5 л азота и 0,5 л метана, в) в смесях 1,1 г CO_2 с 2,4 г O_3 и 1,32 г CO_2 с 2,16 г O_3 ?
12. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния в земной коре соответственно равны 0,47 и 0,295.
13. Масса смеси оксидов углерода равна 44 г, объем смеси 28 л (н.у.). Сколько молекул CO_2 приходится на 1 молекулу CO?
14. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 5,88% водорода по массе.
15. При сгорании металла массой 3 г образуется его оксид массой 5,67 г. Степень окисления металла в оксиде равна +3. Что это за металл?
16. Содержание фосфора в одном из его оксидов равно 56,4%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,6. Установите молекулярную формулу оксида.
17. При разложении 0,4373 г двухосновной кислоты, образованной 6-валентным элементом, выделилось 0,4058 г ангидрида этой кислоты. Определите формулу кислоты.

18. Неизвестная соль содержит элемент X, а также водород, азот и кислород в следующем массовом соотношении: $X:H:N:O = 12:5:14:48$. Определите формулу соли.

19. Найдите молекулярную формулу соединения, содержащего а) 43,4% Na, 11,3% C, 45,3% O, б) 40% C, 6,67% H, 53,33% O (предложите 3 варианта формул).

20. Выведите формулу кристаллогидрата хлорида бария, если известно, что при прокаливании 36,6 г соли потеря в массе составляет 5,4 г.

21. Выведите формулу кристаллогидрата фосфата цинка, если известно, что массовая доля соли в нем равна 84,2%.

22. Какое органическое соединение содержит 29,4% водорода по массе? Как его можно получить (приведите схему необходимых превращений)?

23. В порции кристаллогидрата ацетата калия содержится $3,612 \cdot 10^{23}$ атомов углерода и $1,084 \cdot 10^{24}$ атомов водорода. Найдите число атомов кислорода в этой порции кристаллогидрата.

24. При взаимодействии 6,85 г металла с водой выделилось 1,12 л водорода (при н.у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

25. При разложении 21 г карбоната двухвалентного металла выделилось 5,6 л оксида углерода (IV) (при н.у.). Установите формулу соли.

26. При частичном разложении пероксида водорода, находящегося в 100 г 3,4%-ного раствора, образовалось 0,56 л кислорода (н.у.). Какая часть пероксида водорода подверглась разложению?

27. После длительного прокалывания порошка меди на воздухе масса его увеличилась на $\frac{1}{8}$. Определите состав образовавшейся смеси (в % по массе).

28. Рассчитайте, какую долю от массы реагирующих газов при синтезе хлороводорода составляет водород, если он взят с 10%-ным избытком по объему.

29. При пропускании 2 л воздуха (н.у.) через склянку с концентрированной серной кислотой масса ее увеличилась на 0,2 г. Вычис-

лите массовую долю водяных паров в воздухе. Среднюю молярную массу воздуха примите равной 28,9 г/моль.

30. К 250 г 12%-ного раствора нитрата серебра прибавили 300 г 4%-ного раствора хлорида натрия. Вычислите массу образовавшегося осадка.

31. Какой объем углекислого газа (н.у.) выделится при обработке 15 г карбоната натрия, содержащего 15% примесей, избытком соляной кислоты?

32. Из 18 г этанола было получено 12 г диэтилового эфира. Рассчитайте выход реакции дегидратации.

33. Из образца нитробензола массой 13,00 г с выходом, равным 80%, получили анилин массой 7,44 г. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце нитробензола.

34. Массовая доля цинка в его сплаве с железом равна 85%. Какой объем водорода (н.у.) выделится при взаимодействии 14 г такого сплава с избытком соляной кислоты?

35. Хватит ли 50 мл 15%-ного раствора уксусной кислоты (плотность 1,02 г/мл) для окисления 4,8 г магния? Ответ подтвердите расчетом.

36. При взаимодействии чистого кристаллогидрата бромид натрия массой 1,39 г с избытком раствора нитрата серебра было получено 1,88 г осадка. Выведите формулу кристаллогидрата бромид натрия.

37. Массовая доля кислорода в кристаллогидрате нитрата железа (III) равна 0,713. Установите формулу кристаллогидрата.

38. Напишите формулу углеводорода, в котором масса углерода равна массе водорода.

39. Числа молекул хлорпропанола и пропанола в некотором объеме равны между собой. Рассчитайте массовые доли веществ в такой смеси.

40. Смесь оксидов углерода занимает объем 1,68 л (н.у.) и содержит $8,73 \cdot 10^{23}$ электронов. Вычислите объемные доли газов в смеси.

41. Чему равно число атомов водорода в 22,4 л смеси (н.у.) бутандиена и диметилового эфира?

42. Смесь метана и метиламина пропустили через соляную кислоту, при этом объем газовой смеси уменьшился вдвое. Вычислите массовые доли газов в исходной смеси.

43. Массовые доли оксида железа (II,III) и оксида кремния в железной руде равны соответственно 0,8 и 0,1. Какова массовая доля кислорода в этой руде?

44. Вычислите массовую долю нитрита натрия в водном растворе, если известно, что в 15,0 г такого раствора содержится $4,8 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода.

45. При обработке соляной кислотой 100 г стали, содержащей в виде примеси сульфид железа (II), выделился сероводород, на поглощение которого было затрачено 22,7 г 10%-ного раствора нитрата свинца. Вычислите массовую долю серы в стали.

46. К 40 г смеси, содержащей 30% по массе MgO , 20% ZnO и 50% BaO , прибавили 600 мл 12%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,08 г/мл). Определите количество воды в полученном растворе.

47. Гидрокарбонат натрия и карбонат калия смешали в молярном соотношении 1:1. Какой объем газа (н.у.) выделится при действии на 15 г такой смеси избытка раствора азотной кислоты?

48. При взаимодействии 12,8 г металла с избытком 60%-ной азотной кислоты выделяется 8,96 л (н.у.) бурого газа и образуется соль, в которой степень окисления металла равна +2. Установите, что это за металл.

49. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 28% металла, 24% серы и 48% кислорода по массе.

50. При разложении 0,197 г иодида металла до чистого металла и иода на нагретой до 1200 °С вольфрамовой проволоке масса последней увеличилась на 0,030 г. Иодид какого металла был взят?

51. При взаимодействии 1,04 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 0,448 л водорода (при н.у.). Определите этот металл.

52. При сжигании 2,48 г смеси пропана, пропиена и пропена образовалось 4,03 л углекислого газа (н.у.). Сколько граммов воды получилось при этом?

53. При сжигании смеси массой 36,4 г, содержащей этанол и уксусную кислоту, образовалась вода массой 32,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

54. Некоторое количество смеси гидрата дигидрофосфата калия и дигидрата гидрофосфата калия с равными массовыми долями веществ растворили в воде, которую взяли в 10 раз больше по массе, чем смеси. Сколько атомов кислорода приходится на один атом фосфора в полученном растворе?

55. Какой объем при 1000 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты, образовавшиеся при прокаливании 43 г смеси гидроксида алюминия, карбоната магния и гидрокарбоната калия с молярным соотношением 1:2:3, соответственно?

Глава 2.

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Открытие частиц, составляющих атом, и исследование структуры атомов (а затем и молекул) — одна из наиболее интересных страниц истории науки. Знание электронного и ядерного строения атомов позволило провести исключительно полезную систематизацию химических факторов, что облегчило понимание и изучение химии.

§ 2.1. Модели строения атома

Первые указания о сложном строении атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости. Опыты выдающегося английского ученого М. Фарадея в тридцатых годах XIX в. навели на мысль о том, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов.

Величины этих единичных зарядов электричества были определены в более поздних экспериментах по пропусканию электрического тока через газы (опыты с так называемыми катодными лучами). Было установлено, что катодные лучи — это поток отрицательно заряженных частиц, которые получили названия *электронов*.

Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное *радиоактивностью*. (А. Беккерель, 1896 г.). Последовавшее за этим установление природы α -, β - и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899-1903 гг.), открытие ядер атомов (Э. Резерфорд, 1909-1911 гг.), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909 г.) позволили Э. Резерфорду в 1911 г. предложить одну из первых моделей строения атома.

Модель Резерфорда. Суть *планетарной* модели строения атома можно свести к следующим утверждениям:

1. В центре атома находится положительно заряженное *ядро*, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.
2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).
3. Вокруг ядра вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра.

Эта модель оказалась очень наглядной и полезной для объяснения многих экспериментальных данных, но она сразу обнаружила и свои недостатки. В частности, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него действует центростремительная сила), должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к тому, что электрон должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и в конце концов упасть на него. Никаких доказательств того, что атомы непрерывно исчезают, не было, отсюда следовало, что модель Резерфорда в чем-то ошибочна.

Теория Бора. В 1913 г. датский физик Н. Бор предложил свою теорию строения атома. При этом Бор не отрицал полностью предыдущие представления о строении атома: как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра подобно планетам, движущимся вокруг Солнца. Однако к этому времени Дж. Франк и Г. Герц (1912 г.) доказали *дискретность* энергии электрона в атоме и это позволило Бору положить в основу новой теории два необычных предположения (постулата):

1. *Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.*

Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны квантовым соотношением Бора:

$$mvr = n \hbar, \quad (2.1)$$

где m — масса электрона, n — номер орбиты, \hbar — постоянная Планка ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

2. *При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.*

Таким образом, Бор предположил, что *электрон в атоме не подчиняется законам классической физики.* Согласно Бору, излучение или поглощение энергии определяется переходом из одного состояния, например с энергией E_1 , в другое — с энергией E_2 , что соответствует переходу электрона с одной стационарной орбиты на другую. При таком переходе излучается или поглощается энергия ΔE , величина которой определяется соотношением

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu, \quad (2.2)$$

где ν — частота излучения, $h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Бор, используя уравнение (2.2), рассчитал частоты линий спектра атома *водорода*, которые очень хорошо согласовывались с экспериментальными значениями, но было обнаружено также и то, что для других атомов эта теория не давала удовлетворительных результатов.

Квантовая модель строения атома. В последующие годы некоторые положения теории Бора были переосмыслены и дополнены. Наиболее существенным нововведением явилось понятие об *электронном облаке*, которое пришло на смену понятию об электроне только как частице. Теорию Бора сменила квантовая теория, которая учитывает *волновые свойства электрона* и других *элементарных частиц*, образующих атом (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1. Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	условн. ед.	г	а.е.м.
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

В основе современной теории строения атома лежат следующие основные положения:

1. *Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.* Он может вести себя и как частица, и как волна: подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время, движущийся электрон проявляет волновые свойства, например характеризуется способностью к дифракции. Длина волны электрона λ и его скорость v связаны соотношением де Бройля:

$$\lambda = h / mv, \quad (2.3)$$

где m — масса электрона.

2. *Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость.* Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Математическим выражением *принципа неопределенности* служит соотношение

$$\Delta x \cdot m \cdot \Delta v > \hbar / 2, \quad (2.4)$$

где Δx — неопределенность положения координаты, Δv — погрешность измерения скорости.

3. *Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части околоядерного пространства,* однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют *орбиталью*.

4. *Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов* (общее название — нуклоны). Число протонов в ядре равно порядковому но-

меру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его массовому числу.

Последнее положение было сформулировано после того, как в 1920 г. Э. Резерфорд открыл протон, а в 1932 г. Дж. Чедвик — нейтрон.

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A — массовое число, Z — заряд ядра, равный числу протонов, и N — число нейтронов в ядре. Эти параметры связаны между собой соотношениями:

$$Z = A - N, \quad N = A - Z, \quad A = Z + N. \quad (2.5)$$

Нуклиды с одинаковым Z , но различными A и N , называют *изотопами*.

Сформулированные выше положения составляют суть новой теории, описывающей движение микрочастиц, — *квантовой механики*¹ (механику, применимую к движению обычных тел и описываемую законами Ньютона, стали называть *классической механикой*). Наибольший вклад в развитие этой теории внесли француз Л. де Бройль, немец В. Гейзенберг, австриец Э. Шредингер, англичанин П. Дирак. Впоследствии каждый из этих ученых был удостоен Нобелевской премии.

Уравнение Шредингера (иногда это уравнение называют *волновым*) является очень сложным, и здесь мы его не приводим. Для нас важно, что в соответствии с квантовой механикой движение электрона вокруг ядра атома нельзя рассматривать просто как механическое перемещение. Сложность и своеобразие такого движения детально и описывается уравнением Шредингера.

Оказывается, что поскольку электрон обладает волновыми свойствами, то его движение можно описать с помощью так называемой *волновой функции*, обозначаемой греческой буквой ψ . Физический смысл волновой функции $\psi(x, y, z)$ таков, что квадрат абсолютного значения волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ пропорционален *вероятности* нахождения электрона в какой-либо точке пространства с координатами x, y, z .

В отличие от теории Бора, согласно которой электрон движется по определенным орбитам (траекториям), квантовая механика показыва-

¹ Законы движения электронов в квантовой механике выражают *уравнением Шредингера*, которое играет в квантовой механике ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более общих положений. Оно было получено, исходя из определенных аналогий между уравнениями оптики и классической механики.

ет, что электрон *может* находиться в любой точке вблизи ядра атома, но вероятность его пребывания в различных точках неодинакова. Таким образом, если бы можно было наблюдать электрон в атоме, то увидели бы, что в одних местах он бывает чаще, а в других — реже.

Вероятностное нахождение электрона в определенном положении в любой момент времени соответствует *принципу неопределенности* Гейзенберга (см. выше пункт 2 новой теории строения атома), согласно которому положение и момент электрона не поддаются одновременному определению с абсолютной точностью. Поэтому, согласно современным представлениям, электроны, двигаясь в атоме, образуют так называемое электронное облако, а «орбиты движения электронов» (понятие, введенное Бором) суть не что иное, как те места в пространстве, в которых чаще всего находятся электроны. Таким образом, каждый электрон находится не только на боровской орбите, а в некотором объеме пространства (пункт 3 новой теории). По современной терминологии обычно вместо термина «орбита», введенного Бором в своей теории, чтобы отличить, какой теорией пользуются, применяют термин «орбиталь».

Квантовая механика имеет сложный математический аппарат, поэтому сейчас важны лишь те *следствия* теории, которые помогут разобраться в вопросах строения атома и молекулы. С этой точки зрения, наиболее важным следствием из квантовой механики является то, что *вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается пятью квантовыми числами*: главным n , побочным l , магнитным m_l , спиновым s и проекцией спина m_s . Что же представляют собой квантовые числа?

§ 2.2. Квантовые числа электронов

Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали. Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots$). Под главным квантовым числом, равным ∞ , подразумевают, что электрону сообщена энергия, достаточная для его полного отделения от ядра (ионизация атома).

Кроме того, оказывается, что в пределах определенных уровней энергии электроны могут отличаться своими энергетическими *подуровнями*. Существование различий в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня, отражается *побочным* (иногда его называют *орбитальным*) квантовым числом l . Это квантовое число может при-

нимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, \dots, n - 1$). Обычно численные значения l принято обозначать следующими буквенными символами:

Значение l	0 1 2 3 4
Буквенное обозначение	$s p d f g$

В этом случае говорят о s -, p -, d -, f -, g -состояниях электронов, или о s -, p -, d -, f -, g -орбиталях.

Орбиталь — совокупность положений электрона в атоме, т.е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

Побочное (орбитальное) квантовое число l характеризует различное энергетическое состояние электронов на данном уровне, определяет форму электронного облака, а также орбитальный момент p — момент импульса электрона при его вращении вокруг ядра (отсюда и второе название этого квантового числа — орбитальное)

$$p = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.6)$$

Таким образом, электрон, обладая свойствами частицы и волны, с наибольшей вероятностью движется вокруг ядра, образуя электронное облако, форма которого в s -, p -, d -, f -, g -состояниях различна.

Подчеркнем, что форма электронного облака зависит от значения побочного квантового числа l . Так, если $l = 0$ (s -орбиталь), то электронное облако имеет шаровидную форму (сферическую симметрию) и не обладает направленностью в пространстве (рис. 2.1).

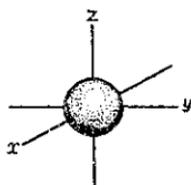


Рис. 2.1. Форма электронного облака s -орбитали

При $l = 1$ (p -орбиталь) электронное облако имеет форму гантели, т.е. форму тела вращения, полученного из «восьмерки» (рис. 2.2). Формы электронных облаков d -, f - и g -электронов намного сложнее.

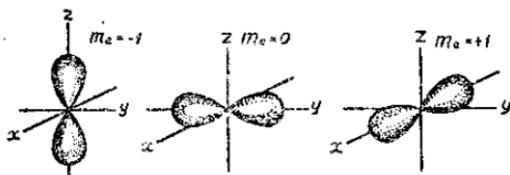


Рис. 2.2. Формы электронных облаков p -орбиталей

Магнитное квантовое число m_l . Движение электрона по замкнутой орбите вызывает появление магнитного поля. Состояние электрона, обусловленное орбитальным магнитным моментом электрона (в результате его движения по орбите), характеризуется третьим квантовым числом — магнитным m_l . Это квантовое число характеризует ориентацию орбитали в пространстве, выражая проекцию орбитального момента импульса на направление магнитного поля.

Соответственно ориентации орбитали относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля, магнитное квантовое число m_l может принимать значения любых целых чисел, как положительных, так и отрицательных, от $-l$ до $+l$, включая 0, т.е. всего $(2l + 1)$ значений. Например, при $l = 0$, $m_l = 0$; при $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$; при $l = 3$, например, магнитное квантовое число может иметь семь $(2l + 1 = 7)$ значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Таким образом, m_l характеризует величину проекции вектора орбитального момента количества движения на выделенное направление. Например, p -орбиталь («гантель») в магнитном поле может ориентироваться в пространстве в трех различных положениях, так как в случае $l = 1$ магнитное квантовое число может иметь три значения: $-1, 0, +1$. Поэтому электронные облака вытянуты по осям x, y и z , причем ось каждого из них перпендикулярна двум другим (рис. 2.2).

Спиновое квантовое число m_s . Для объяснения всех свойств атома в 1925 г. была выдвинута гипотеза о наличии у электрона так называемого спина (сначала — для наглядности — считалось, что это явление аналогично вращению Земли вокруг своей оси при движении ее по орбите вокруг Солнца). На самом деле, спин — это чисто квантовое свойство электрона, не имеющее классических аналогов. Строго говоря, спин — это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве. Для всех электронов абсолютное значение спина всегда равно $s = 1/2$. Проекция спина на ось z (магнитное спиновое число m_s) может иметь лишь два значения: $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$ ¹.

Поскольку спин электрона s является величиной постоянной, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о четырех квантовых числах.

¹ В дальнейшем условимся графически изображать электроны с $m_s = +1/2$ стрелкой \uparrow , а электроны с $m_s = -1/2$ — стрелкой \downarrow . Два электрона, имеющие одинаковые спины, часто называют электронами с параллельными спинами и обозначают $\uparrow\uparrow$ (или $\downarrow\downarrow$). Два электрона, имеющие противоположные спины, называют электронами с антипараллельными спинами и обозначают $\uparrow\downarrow$.

§ 2.3. Электронные конфигурации атомов

Так как при химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения (за исключением радиоактивных превращений), то химические свойства атомов зависят от строения их электронных оболочек.

Выше показано, что состояние электронов можно описать набором четырех квантовых чисел, но для полного объяснения строения электронных оболочек атомов нужно знать еще три основных положения: 1) принцип Паули, 2) принцип наименьшей энергии и 3) правило Гунда.

Принцип Паули. В 1925 г. швейцарский физик В. Паули (в 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике) установил правило, названное впоследствии принципом Паули (или запретом Паули): *В атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковыми свойствами.*

Поскольку свойства электронов характеризуются квантовыми числами, принцип Паули часто формулируется так:

В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Хотя бы одно из квантовых чисел n , l , m_l и m_s должно обязательно различаться. Поэтому в атоме могут быть лишь два электрона с одинаковыми n , l и m_l : один с $m_s = +1/2$, другой с $m_s = -1/2$. Напротив, если проекции спина двух электронов одинаковы, должно отличаться одно из квантовых чисел n , l или m_l .

Зная принцип Паули, посмотрим, сколько же электронов в атоме может находиться на определенной «орбите» с главным квантовым числом n . Первой «орбите» соответствует $n = 1$. Тогда $l = 0$, $m_l = 0$ и m_s может иметь произвольные значения: $+1/2$ или $-1/2$. Мы видим, что если $n = 1$, таких электронов может быть только два.

В общем случае, при любом заданном значении n электроны прежде всего отличаются побочным квантовым числом l , принимающим значения от 0 до $n - 1$. При заданных n и l может быть $(2l + 1)$ электронов с разными значениями магнитного квантового числа m_l . Это число должно быть удвоено, так как заданным значениям n , l и m_l соответствуют два разных значения проекции спина m_s .

Следовательно, максимальное число электронов с одинаковым квантовым числом n выражается суммой

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2(1 + 3 + 5 + \dots) = 2n^2. \quad (2.7)$$

Отсюда ясно, почему на первом энергетическом уровне может быть не больше 2 электронов, на втором — 8, на третьем — 18 и т.д.

Рассмотрим, например, атом водорода ${}^1\text{H}$. В нем имеется один электрон, и спин этого электрона может быть направлен произвольно (т.е. $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$), и электрон находится в s -состоянии на первом энергетическом уровне с $n = 1$ (напомним еще раз, что первый энергетический уровень состоит из одного подуровня — $1s$, второй энергетический уровень — из двух подуровней — $2s$ и $2p$, третий — из трех подуровней — $3s$, $3p$, $3d$ и т.д.). Подуровень, в свою очередь, делится на *квантовые ячейки*¹ (энергетические состояния, определяемые числом возможных значений m_l , т.е. $2l + 1$). Ячейку принято графически изображать прямоугольником, направление спина электрона — стрелками.

Состояние электрона в атоме водорода ${}^1\text{H}$ можно представить как $1s^1$, или, что то же самое

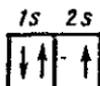


В атоме гелия ${}^2\text{He}$ квантовые числа $n = 1$, $l = 0$ и $m_l = 0$ одинаковы для обоих его электронов, а квантовое число m_s отличается. Проекция спина электронов гелия могут быть $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$. Строение электронной оболочки атома гелия ${}^2\text{He}$ можно представить как $1s^2$ или, что то же самое



Заметим, что в одной квантовой ячейке согласно принципу Паули никогда не может быть двух электронов с параллельными спинами.

Третий электрон лития согласно принципу Паули уже не может находиться в состоянии $1s$, а только в состоянии $2s$:



У бериллия:

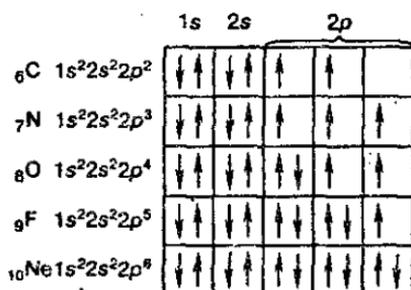


¹ Под «квантовой ячейкой» подразумевается орбиталь, характеризующаяся одинаковым набором значений квантовых чисел n , l и m_l ; в каждой ячейке могут помещаться максимум два электрона с антипараллельными спинами, что обозначается $\uparrow\downarrow$.

Пятый электрон бора ${}_5\text{B}$ обязан попасть в состояние $2p$. Но при $n = 2$ побочное квантовое число l может иметь значения 0 и 1. При $l = 0$ магнитное квантовое число $m_l = 0$ ($2s$ -состояние), а при $l = 1$ ($2p$ -состояние) m_l принимает значения $-1, 0, +1$. Этому состоянию ($2p$) соответствуют три квантовые ячейки. Заполнение электронов будет следующим:



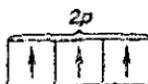
Изобразим строение электронных оболочек оставшихся пяти атомов элементов второго периода периодической таблицы Менделеева:



То, что электронные оболочки ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$ и ${}_8\text{O}$ должны быть заполнены именно так, заранее не очевидно. Приведенное расположение спинов определяется так называемым *правилом Гунда* (впервые сформулировано в 1927 г. немецким физиком Ф. Гундом).

Правило Гунда. При данном значении l (т.е. в пределах определенного подуровня) электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Если, например, в трех p -ячейках атома азота необходимо распределить три электрона, то они будут располагаться каждый в отдельной ячейке, т.е. размещаться на трех разных p -орбиталях:



В этом случае суммарный спин равен $3/2$, поскольку его проекция равна $m_s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$. Эти же три электрона не могут быть расположены таким образом:



потому что тогда проекция суммарного спина $m_s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$. По этой же причине именно так, как приведено выше, расположены электроны в атомах углерода, азота и кислорода.

Рассмотрим далее электронные конфигурации атомов следующего, третьего периода. Начиная с натрия ${}_{11}\text{Na}$, заполняется третий энергетический уровень с главным квантовым числом $n = 3$. Атомы первых восьми элементов третьего периода обладают следующими электронными конфигурациями:

	1s	2s	2p			3s	3p		
${}_{11}\text{Na}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
${}_{12}\text{Mg}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
${}_{13}\text{Al}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		
${}_{14}\text{Si}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
${}_{15}\text{P}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
${}_{16}\text{S}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
${}_{17}\text{Cl}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
${}_{18}\text{Ar}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Рассмотрим теперь электронную конфигурацию первого атома четвертого периода калия ${}_{19}\text{K}$. Первые 18 электронов заполняют следующие орбитали: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Казалось бы, что девятнадцатый электрон атома калия должен попасть на подуровень $3d$, которому соответствуют $n = 3$ и $l = 2$. Однако на самом деле валентный электрон атома калия располагается на орбитали $4s$. Дальнейшее заполнение оболочек после 18-го элемента происходит не в такой последовательности, как в двух первых периодах. Электроны в атомах располагаются в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда, но так, чтобы их энергия была наименьшей.

Принцип наименьшей энергии. В атоме каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной (что отвечает наибольшей связи его с ядром).

Энергия электрона в основном определяется главным квантовым числом n и побочным квантовым числом l , поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел n и l является наименьшей. Например, энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на подуровне $3d$, так как в первом случае $n+l = 4+0=4$, а во втором $n+l=3+2=5$; на подуровне $5s$ ($n+l = 5+0 = 5$) энергия меньше, чем на $4d$ ($n+l = 4+2 = 6$); на $5p$ ($n+l = 5+1 = 6$) энергия меньше, чем на $4f$ ($n+l = 4+3 = 7$) и т.д.

В.М. Ключковский впервые в 1961 г. сформулировал общее положение, гласящее, что электрон занимает в основном состоянии уровень не с минимальным возможным значением n , а с наименьшим значением суммы $n + l$.

В том случае, когда для двух подуровней суммы значений n и l равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n . Например, на подуровнях $3d$, $4p$, $5s$ сумма значений n и l равна 5. В этом случае происходит сначала заполнение подуровней с меньшими значениями n^1 , т.е. $3d-4p-5s$ и т.д. В периодической системе элементов Менделеева последовательность заполнения электронами уровней и подуровней выглядит следующим образом (рис. 2.3).

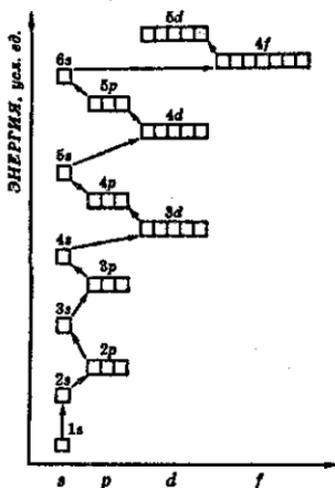


Рис. 2.3. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

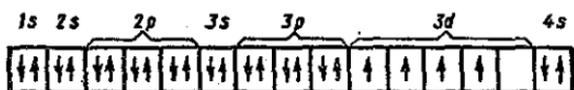
Следовательно, согласно принципу наименьшей энергии во многих случаях электрону энергетически выгоднее занять подуровень «вышележащего» уровня, хотя подуровень «нижележащего» уровня не заполнен:

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
19 K	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		↑↓
20 Ca	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		↑↓
21 Sc	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	↑↓
22 Ti	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓
23 V	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓
24 Cr	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓

¹ Из этого правила встречаются иногда редкие исключения, когда энергии близких подуровней очень мало отличаются друг от друга. Например, подуровень $5d$ заполняется одним электроном $5d^1$ раньше, чем $4f$, а $6d^{1-2}$ раньше, чем $5f$. Причины этих исключений мы здесь не рассматриваем.

Именно поэтому в четвертом периоде сначала заполняется подуровень $4s$ и лишь после этого подуровень $3d^1$.

Следующий элемент этого периода — ${}_{24}\text{Cr}$. На основании трех основных положений — принципа Паули, правила Гунда и принципа наименьшей энергии — его электронную конфигурацию можно представить так:

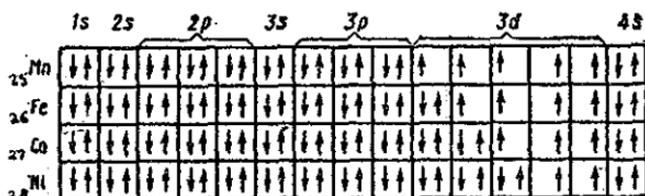


хотя на самом деле у атома ${}_{24}\text{Cr}$ обнаружена аномалия и действительная его электронная конфигурация несколько иная (как и еще у одного элемента ${}_{29}\text{Cu}$):

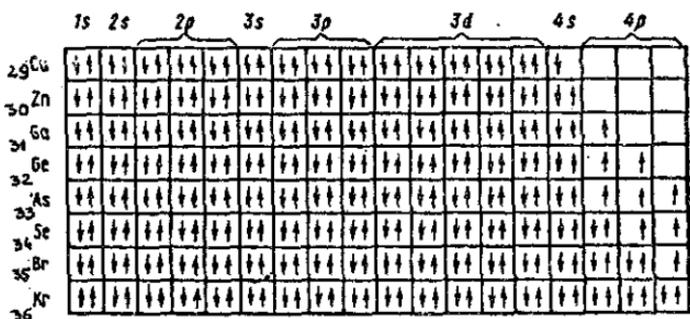


Причины аномалии у атомов хрома и меди будут рассмотрены в гл. 17.

Для атомов Mn , Fe , Co и Ni электронные конфигурации следующие:



Наконец, последние восемь элементов четвертого периода имеют конфигурации:



¹ Элементы, у которых идет заполнение d - и f -уровней, обычно называют переходными (см. гл. 17).

Мы рассмотрели электронные оболочки атомов элементов четырех первых периодов. Теперь вы в состоянии сами написать электронную конфигурацию атома любого элемента периодической системы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов. В возбужденных состояниях электроны могут находиться на любых орбиталях атомов, если при этом не нарушается принцип Паули.

§ 2.4. Ядро атома и радиоактивные превращения

Рассмотрев электронную структуру атома, приведем теперь некоторые сведения о строении и свойствах ядра атома. Наряду с химическими реакциями, в которых принимают участие только электроны, существуют различные превращения, в которых изменению подвергаются ядра атомов (*ядерные реакции*).

Ранее было отмечено, что в состав ядра атомов входят протоны и нейтроны. В настоящее время известно, что строение ядра более сложное. Но мы здесь и в дальнейшем будем рассматривать ядро, состоящее из протонов и нейтронов (см. ниже подраздел «Новые элементарные частицы»!).

Выше введено и понятие *изотопа*; подчеркнем, что все изотопы данного элемента имеют одинаковое число протонов, а следовательно, все они обладают одним и тем же атомным номером Z (Z определяется именно количеством протонов в ядре). Тем самым мы не сказали ничего нового, но только напоминаем, что именно в связи с открытием изотопов возник вопрос об уточнении понятия химический элемент.

Согласно современным представлениям, *химическим элементом называют вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра*.

Протон обладает массой 1,0073 а.е.м. и зарядом +1 (за единицу электрического заряда принимается заряд электрона). Масса нейтрона равна 1,0087 а.е.м., заряд — 0 (см. табл. 2.1). Обозначение изотопа включает в себя массовое число, т.е. атомную массу (равную сумме протонов и нейтронов — иногда эту сумму также называют *нуклонным числом* или просто *нуклоном*) и порядковый номер (равный числу протонов в ядре). Атомная масса изотопа обычно записывается *сверху слева* от символа элемента, порядковый номер — *снизу слева*, например: ${}_{17}^{35}\text{Cl}$, ${}_{17}^{37}\text{Cl}$.

Эта форма записи распространяется и на элементарные частицы: β -лучи, представляющие собой электроны, имеют ничтожно малое массовое число и им приписывают массовое число, равное 0. Поэтому β -частицы обозначаются символом ${}_{-1}^0\beta$. α -Частицы (положительные двухзарядные ионы гелия) обозначают символом ${}^4_2\text{He}$, а нейтрон и протон — соответственно ${}_0^1n$ и ${}_1^1p$.

Обычно изотопы различных элементов не имеют специальных названий. Единственное исключение — водород, изотопы которого имеют специальные химические символы и названия: ${}^1_1\text{H}$ — протий, ${}^2_1\text{D}$ — дейтерий, ${}^3_1\text{T}$ — тритий. Это связано с тем, что относительное отличие масс изотопов для водорода является максимальным.

Новые элементарные частицы. Важный вклад в развитие квантовой механики внес английский физик Поль Дирак. Он объяснил существование *спина* электрона, а также предсказал существование *античастиц*, таких как *позитрон* ${}^0_{+1}\beta$. Работы Дирака ознаменовали новую эру в теории строения атома; до него считалось, что существуют только три элементарные частицы — электрон, протон и нейтрон. Вскоре после того, как Дирак предсказал существование античастиц, другие физики выдвинули предположение о существовании новых элементарных частиц. Наиболее известен из них Нобелевский лауреат (1949 г.) Хидэки Юкава, который в 1935 г. предположил существование *мезона*. Эта элементарная частица необходима для удержания вместе протонов и нейтронов в атомном ядре. С тех пор было предсказано несколько сотен (!) элементарных частиц. Некоторые из них были обнаружены при бомбардировке вещества частицами, обладающими огромными скоростями. Для этой цели используются ускорители частиц с высокой энергией.

В настоящее время истинно фундаментальными, или элементарными, частицами считаются *кварки*¹ и *лептоны*. Кварки были предсказаны Мюре-ем Гелл-Манном (Нобелевская премия по физике, 1969 г.) и независимо Джорджем Цвейгом в 1964 г. До последнего времени не существовало экспериментальных доказательств существования кварков и лептонов. Их существование было предсказано на основании гипотетических моделей атома, предложенных физиками-теоретиками и, соответственно, изучение элементарных частиц до последнего времени почти полностью было областью интересов физиков-теоретиков и специалистов в области высоких энергий. Правда, в последние годы и химики стали изучать эффекты, к ко-

¹ Такое романтическое слово «кварк» обязано своим происхождением рассказу Джеймса Джойса «Поминки Финнегана», где посетитель кабака произносит фразу: «Три кварка для мистера Маркал», подразумевая под «тремя кварками» три капли. Более подробно об «элементарных частицах» см. книгу М. Фримантла «Химия в действии», ч. 1, М.: Мир, 1991, стр. 20.

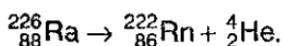
торым приводит бомбардировка молекул *мионами* и другими элементарными частицами. И все же большинство химиков по-прежнему с уверенностью полагаются только на три фундаментальные частицы — *электрон, протон и нейтрон*, которые позволяют им успешно объяснять природу химических реакций и свойств химических систем.

Устойчивые и неустойчивые изотопы. Все изотопы подразделяются на стабильные и радиоактивные. Стабильные изотопы не подвергаются радиоактивному распаду, поэтому они и сохраняются в природных условиях. Примерами стабильных изотопов являются ^{16}O , ^{12}C , ^{19}F . Большинство природных элементов состоит из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Из всех элементов наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов). В редких случаях, например у алюминия или фосфора, в природе встречается только один стабильный изотоп, а остальные изотопы неустойчивы.

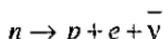
Радиоактивные изотопы подразделяются, в свою очередь, на *естественные* и *искусственные* — и те и другие самопроизвольно распадаются, испуская при этом α - или β -частицы до тех пор, пока не образуется стабильный изотоп. Химические свойства всех изотопов в основном одинаковы.

Виды радиоактивного распада. Существуют три основных вида самопроизвольных ядерных превращений.

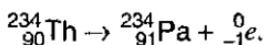
1. *α -распад.* Ядро испускает α -частицу, которая представляет собой ядро атома гелия ^4He и состоит из двух протонов и двух нейтронов. При α -распаде массовое число изотопа уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например



2. *β -распад.* В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон, при этом ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино:



При β -распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1, например



3. *γ -распад.* Возбужденное ядро испускает γ -излучение с очень малой длиной волны, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд ядра остаются неизменными.

Скорость радиоактивного распада. Скорости распада радиоактивных элементов сильно отличаются от одного элемента к другому и не зависят от внешних условий, таких, например, как температура (в этом состоит важное отличие ядерных реакций от обычных химических превращений). Каждый радиоактивный элемент характеризуется периодом полураспада $\tau_{1/2}$, т.е. *временем, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества*. Так, для урана ^{238}U период полураспада $\tau_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет. Именно поэтому активность урана в течение нескольких лет заметно не меняется. Для радия ^{226}Ra период полураспада $\tau_{1/2} = 1600$ лет, поэтому и активность радия больше, чем урана. Ясно, что чем меньше период полураспада, тем быстрее протекает радиоактивный распад. Для разных элементов период полураспада может изменяться от миллионных долей секунды до миллиардов лет.

На примере естественного распада урана $^{238}_{92}\text{U}$ покажем превращения, которые через промежуточные радиоактивные изотопы приводят к устойчивому изотопу — свинцу $^{206}_{82}\text{Pb}$ (рис. 2.4). Схема на рис. 2.4 хорошо иллюстрирует различие в периодах полураспада $\tau_{1/2}$ для различных элементов (периоды полураспада даны внизу под стрелкой, частицы, испускаемые радиоактивными элементами, — над стрелкой).

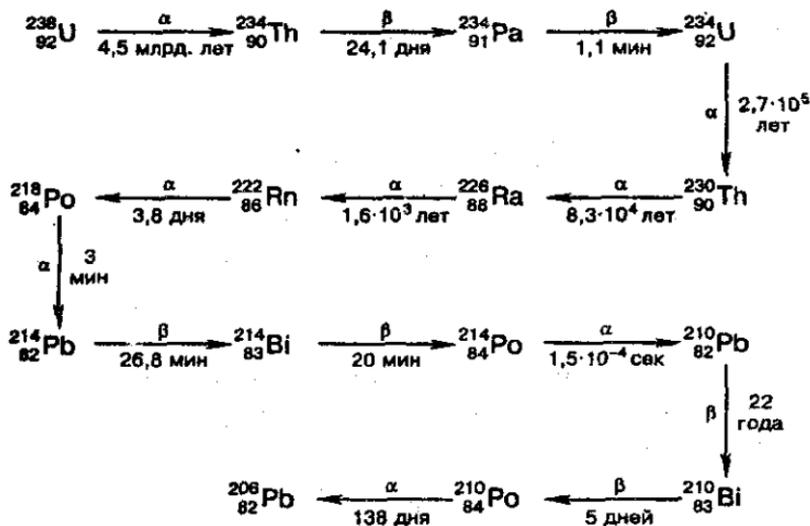


Рис. 2.4. Схема распада урана-238.

Найдем теперь математическое выражение для закона радиоактивного распада.

Период полураспада $\tau_{1/2}$ — время, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества (обозначим количество атомов исходного вещества через m_0). Тогда по истечении времени одного периода полураспада остается половина исходных атомов $m_1 = 1/2m_0$.

За время, равное двум периодам полураспада, распадается половина оставшихся атомов, т.е. $1/2m_1$, и остается $m_2 = 1/2m_1 = 1/2(1/2m_0) = m_0(1/2)^2$. По истечении трех периодов полураспада останется $m_3 = 1/2m_2 = m_0(1/2)^3$ атомов исходного вещества.

Отсюда выведем формулу, по которой, зная период полураспада $\tau_{1/2}$ и исходное количество вещества, можно найти количество оставшихся атомов за любой промежуток времени t :

$$m(t) = m_0 \cdot (1/2)^{t/\tau_{1/2}}. \quad (2.8)$$

Это — показательная функция, которая должна в общем случае решаться логарифмированием.

Таким образом, скорость радиоактивного распада пропорциональна числу нераспавшихся радиоактивных атомов — такие реакции называют реакциями *первого порядка* (см. § 5.2), а это означает, что период полураспада любого изотопа связан с *константой скорости* (k) процесса распада, которую чаще называют *постоянной распада*. Постоянная распада характеризует неустойчивость ядра радиоактивного изотопа и связана с периодом полураспада соотношением:

$$\tau_{1/2} = 0,693 / k. \quad (2.9)$$

Каждый конкретный изотоп характеризуется индивидуальными значениями постоянных $\tau_{1/2}$ и k ; зная их, можно рассчитать время t , в течение которого интенсивность радиоактивного источника уменьшается в определенное число раз. Из формул (2.8) и (2.9) следует

$$t = 2,303 \frac{\lg(m_0/m_t)}{k}. \quad (2.10)$$

В качестве иллюстрации ниже рассмотрим определение возраста образцов органического происхождения.

Заканчивая обсуждение естественной радиоактивности, отметим, что кроме уже упоминавшегося и приведенного на рис. 2.4 естественного ряда радиоактивных элементов (так называемого *ряда урана*), известны еще два других естественных ряда — это *ряд актиния*, начинающийся с ${}^{235}_{92}\text{U}$ и заканчивающийся ${}^{207}_{82}\text{Pb}$, и *ряд тория*, начинающийся с ${}^{232}_{90}\text{Th}$ и заканчивающийся ${}^{208}_{82}\text{Pb}$. Известен еще и

четвертый ряд радиоактивных изотопов, но он не существует в природе и получен искусственно.

Лишь после того, как были детально исследованы различные изотопы, удалось разобраться в последовательности естественных радиоактивных превращений. Эти превращения подчиняются так называемому *закону смещения Содди-Фаянса*:

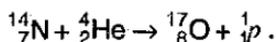
Если атом распадается с испусканием α -частицы, то порядковый номер образовавшегося элемента уменьшается на две единицы по сравнению с первоначальным элементом; масса атома понижается на 4. *В результате α -распада образуется элемент, порядковым номером смещенный на две клетки к началу периодической системы.*

Если атом распадается с испусканием β -частицы, порядковый номер образовавшегося элемента увеличивается на единицу по сравнению с первоначальным элементом; масса атома не изменяется. *В результате β -распада образуется элемент, смещенный на одну клетку дальше к концу периодической системы.*

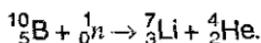
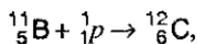
γ -Излучение не вызывает изменения ни массы, ни заряда атома.

Схема на рис. 2.4 наглядно иллюстрирует вышеизложенное правило смещения Содди-Фаянса.

Искусственные превращения. О возможности искусственного превращения элементов мы уже упоминали. Первая реакция такого рода была осуществлена Резерфордом бомбардировкой α -частицами атомов азота:



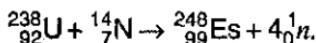
В настоящее время, чтобы осуществить искусственные превращения, чаще используют протоны или нейтроны, например:



Надо помнить, что в ядерных реакциях (и в случае естественного или искусственного превращения элементов) сумма массовых чисел (*сумма индексов слева вверху*) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (*индексы слева внизу*).

В 1930 г. Э. Лоуренс создал первый в мире циклотрон (ускоритель элементарных частиц — «снарядов» для бомбардировки ядер атомов), после чего было открыто и изучено множество разнообразных ядерных реакций. В настоящее время специальная часть химии, *ядерная химия*, занимается изучением превращений элементов.

Особую важность представлял синтез неизвестных ранее элементов: технеция, франция, астата и др., а также всех трансурановых элементов (элементов, порядковый номер которых превышает 92). В настоящее время получено 17 трансурановых элементов (от $Z = 93$ до $Z = 109$ включительно). Большинство трансурановых элементов с атомными номерами 99 и выше были получены бомбардировкой *тяжелыми* частицами, такими как $^{12}_6\text{C}$ или $^{14}_7\text{N}$. Например, эйнштейний $^{248}_{99}\text{Es}$ был получен в результате бомбардировки урана-238 ядрами $^{14}_7\text{N}$:



В гл. 1 приведены уравнения искусственных ядерных превращений, с помощью которых были получены элементы 110 – 112.

Применение радиоактивных изотопов. Радиоактивные изотопы имеют многочисленные и самые разнообразные применения, основанные, с одной стороны, *на возможности обнаружения их излучения*, с другой стороны, *на возможности воздействия их излучения на другие вещества*.

Например, радиоактивность широко используется для определения утечки жидких веществ: в производстве напитков — для определения утечки из накопительных баков и трубопроводов; в строительстве инженерных сооружений — для определения утечки из подземных водопроводов; в энергетике — для определения утечки из теплообменников на электростанциях; в службе контроля сточных вод — для определения утечки из магистральных коллекторов; в нефтедобывающей промышленности — для определения утечки в нефтепроводах и т.д. Во всех подобных случаях в контролируемую жидкость добавляют короткоживущие изотопы. Резкое увеличение уровня излучения на поверхности указывает место утечки жидкости.

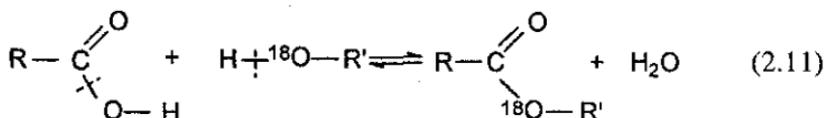
Изотопы также широко используются в медицине и научных исследованиях. Ионизирующее излучение способно разрушать живые ткани. Ткани злокачественных опухолей более чувствительны к облучению, чем здоровые ткани. Это позволяет лечить раковые заболевания при помощи γ -излучения (радиационная терапия), которое получают обычно с помощью радиоактивного изотопа кобальта-60.

Излучение направляют на пораженный опухолью участок тела больного, сеанс лечения длится обычно несколько минут и повторяется в течение нескольких недель. Во время сеанса все остальные части тела больного должны быть тщательно закрыты непроницае-

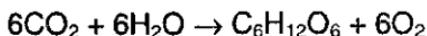
мым для излучения материалом, чтобы предотвратить разрушение здоровых тканей.

В методе *меченых атомов* радиоактивные изотопы используют для того, чтобы проследить «маршрут» некоторого элемента в организме. Так, пациенту с больной щитовидной железой вводят препарат радиоактивного иода-131, что позволяет врачу проследить за прохождением иода по организму больного. Поскольку период полураспада иода-131 всего 8 дней, то его радиоактивность быстро уменьшается.

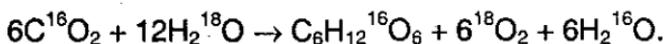
«Меченые атомы» широко используются для определения механизмов химических реакций. В качестве примера можно указать установление механизма реакции *этерификации* — реакции образования сложного эфира при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом в присутствии сильной кислоты. Обычно смесь карбоновой кислоты, спирта и серной кислоты кипятят в течение нескольких часов. Если использовать спирт, «меченный» изотопом ^{18}O , то «меченый» кислород входит в молекулы сложного эфира, но не воды. Это доказывает, что разрыв связей в этой реакции происходит следующим образом:



Другой характерный пример. *Фотосинтез* — один из важнейших процессов в биосфере; продуктом его являются практически все природные органические соединения. Под действием света, поглощаемого пигментом зеленых растений хлорофиллом, происходит в конечном итоге образование глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и кислорода из диоксида углерода и воды. Согласно полному уравнению фотосинтеза



можно было бы ожидать, что кислород, по крайней мере частично, получается из CO_2 . В шести молекулах воды просто не хватает кислорода для образования шести молекул O_2 . С использованием в одних исследованиях воды, меченной по кислороду, H_2^{18}O , в другом случае меченого оксида C^{18}O_2 , было показано, что в первом случае получается $^{18}\text{O}_2$, во втором $^{16}\text{O}_2$. Следовательно, весь кислород при фотосинтезе происходит из воды. Кислород из CO_2 может частично попасть в состав молекулы глюкозы, частично — в состав вновь образующихся молекул воды. Уравнение реакции, протекающей в присутствии воды H_2^{18}O , правильнее записать в виде



Радиоактивные изотопы, наиболее часто используемые в медицине, а также в химических и биологических исследованиях, приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики радиоактивных изотопов, используемых в медицине и биологии¹.

Уравнение распада	$t_{1/2}$	Энергия, МэВ
${}^3_1\text{T} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^0_{-1}\beta$	12,26 лет	0,019
${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta$	5730 лет	0,156
${}^{32}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\text{S} + {}^0_{-1}\beta$	14,2 сут	1,71
${}^{33}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{33}_{16}\text{S} + {}^0_{-1}\beta$	25,3 сут	0,249
${}^{35}_{18}\text{S} \rightarrow {}^{35}_{17}\text{Cl} + {}^0_{-1}\beta$	8,72 сут	0,167
${}^{59}_{26}\text{Fe} \rightarrow {}^{59}_{27}\text{Co} + {}^0_{-1}\beta + \gamma$	44,5 сут	1,565
${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^0_{-1}\beta + \gamma$	5,27 лет	2,824
${}^{75}_{34}\text{Se} \rightarrow {}^{75}_{35}\text{Br} + {}^0_{-1}\beta + \gamma$	118,5 сут	0,864
${}^{131}_{53}\text{I} \rightarrow {}^{131}_{54}\text{Xe} + {}^0_{-1}\beta + \gamma$	8,04 сут	0,971

Особенно интересно применение радиоактивного углерода ${}^{14}_6\text{C}$ для определения возраста предметов органического происхождения на основе радиоуглеродного метода (геохронология) (разработан американским физико-химиком У.Ф. Либби; удостоен Нобелевской премии по химии в 1960 г.). При разработке своего метода Либби использовал известный факт образования радиоактивного изотопа углерода ${}^{14}_6\text{C}$ (в форме оксида углерода (IV)) в верхних слоях земной атмосферы при бомбардировке атомов азота нейтронами, входящими в состав космических лучей:



Радиоактивный углерод в свою очередь распадается, испуская β -частицы и превращаясь снова в азот:



Образующийся в атмосфере радиоактивный углерод в форме оксида углерода (IV) поглощается всеми растениями в процессе фотосинтеза, а также попадает в организм животных, питающихся этими растениями (или через потребляемую воду, в которой также содержится растворенный углекислый газ).

¹ Данные взяты из книги Дж. Эмсли «Элементы». М.: Мир, 1993.

Установлено, что живые ткани обладают постоянным уровнем радиоактивности, так как его убыль за счет естественного радиоактивного распада $^{14}_6\text{C}$ компенсируется постоянным поступлением радиоактивного углерода в организм — при этом живая ткань испускает 15,3 β -частиц в минуту в пересчете на 1 грамм углерода $^{14}_6\text{C}$, содержащегося в ткани.

Когда живой организм погибает, то поглощение им CO_2 прекращается, а накопившийся в нем изотоп $^{14}_6\text{C}$ распадается с периодом полураспада 5730 лет по реакции (2.13). Измеряя содержание радиоактивного углерода в исследуемом образце (точнее — измеряя активность β -излучения, т.е. число β -распадов в единицу времени), можно определить его «возраст», т.е. время, прошедшее с тех пор, когда содержащийся в нем углерод образовался в атмосфере.

§ 2.5. Периодический закон

Открытие периодического закона и разработка Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеевым явились вершиной развития химии в XIX в. Обширная сумма знаний о свойствах 63 элементов, известных к тому времени, была приведена в стройный порядок.

Попытки классифицировать химические элементы имели место и до Менделеева. Некоторые его предшественники, замечая сходство некоторых элементов, объединяли их в отдельные группы. Но во всех этих работах не были найдены причины замеченных изменений свойств.

Менделеев считал, что основной характеристикой элементов являются их атомные веса, и в 1869 г. впервые сформулировал периодический закон:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

Мы не будем здесь останавливаться на рассмотрении периодического закона в трактовке Менделеева, которая рассматривается в § 1.5.

Несмотря на огромную значимость открытия Менделеева, оно представляло лишь гениальное эмпирическое обобщение фактов, а их физический смысл долго оставался непонятным. Причина заключалась в том, что в XIX в. отсутствовали какие-либо представления о сложном строении атома.

Данные о строении ядра и о распределении электронов в атомах позволяют по-новому рассмотреть периодический закон и периодическую систему элементов. На базе современных представлений периодический закон формулируется так:

Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома (порядкового номера).

Периодическая таблица и электронные конфигурации атомов. Из рассмотрения электронных конфигураций атомов наглядно прослеживается периодичность свойств элементов.

Число электронов, находящихся на внешнем уровне в атомах элементов, располагающихся в порядке увеличения порядкового номера, периодически повторяется. Периодическое изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера объясняется периодическим изменением числа электронов на их внешних энергетических уровнях. По числу энергетических уровней атома элементы делятся на *семь периодов*. Первый период состоит из атомов, в которых электронная оболочка состоит из одного уровня, во втором периоде — из двух, в третьем — из трех, в четвертом — из четырех и т.д. Каждый новый период начинается тогда, когда начинает заполняться новый энергетический уровень.

В Периодической системе каждый период начинается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют один электрон, — атомами щелочных металлов — и заканчивается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют 2 (в первом периоде) или 8 электронов (во всех последующих) — атомами благородных газов.

Далее мы видим, что внешние электронные оболочки сходны у атомов элементов (Li, Na, K, Rb, Cs); (Be, Mg, Ca, Sr); (F, Cl, Br, I); (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и т.д. Каждая из вышеприведенных групп элементов оказывается в определенной главной подгруппе периодической таблицы: Li, Na, K, Rb, Cs в I группе, F, Cl, Br, I — в VII и т.д. Именно вследствие сходства строения электронных оболочек атомов сходны их физические и химические свойства.

Число *главных подгрупп* определяется максимальным числом элементов на энергетическом уровне и равно 8. Число переходных элементов (элементов *побочных подгрупп*) определяется максимальным числом электронов на *d*-подуровне и равно 10 в каждом из больших периодов.

Поскольку в Периодической системе химических элементов одна из побочных подгрупп содержит сразу три переходных элемента, близких по химическим свойствам (так называемые триады

Fe–Co–Ni, Ru–Rh–Pd, Os–Ir–Pt), то число побочных подгрупп, так же как и главных, равно 8.

По аналогии с переходными элементами, число лантаноидов и актиноидов, вынесенных внизу Периодической системы в виде самостоятельных рядов, равно максимальному числу электронов на *f*-подуровне, т.е. 14.

Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнением энергетических уровней.

Периодические свойства элементов. Периодичность свойств атомов элементов можно проиллюстрировать на самых разных их характеристиках. Перечислим важнейшие из них: радиус атома и атомный объем; потенциал ионизации; сродство к электрону; электроотрицательность атома; степени окисления; физические свойства соединений (плотность, температуры плавления и кипения).

Некоторые из этих характеристик известны из школьных курсов физики и химии, другие мы определим ниже, третьи подробно обсуждены в последующих разделах (обсуждение понятий электроотрицательности и степени окисления см. в гл. 3).

Хорошо известно, что график зависимости *атомных объемов* элементов от их атомной массы, построенный одним из предшественников Д.И. Менделеева, немецким химиком Л. Мейером (1830–1895), послужил одним из доказательств периодичности элементов. Эта периодичность лучше обнаруживается на графике зависимости атомного объема элементов от их атомного номера (рис. 2.5).

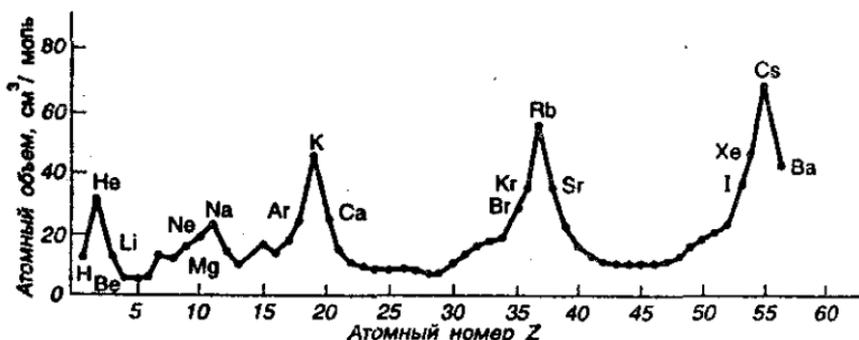


Рис. 2.5. Изменение атомного объема элементов в зависимости от их атомного номера.

Атомные радиусы элементов тоже обладают периодичностью. На рис. 2.6 отчетливо видно, что атомные радиусы уменьшаются слева направо вдоль периода и увеличиваются сверху вниз вдоль группы.

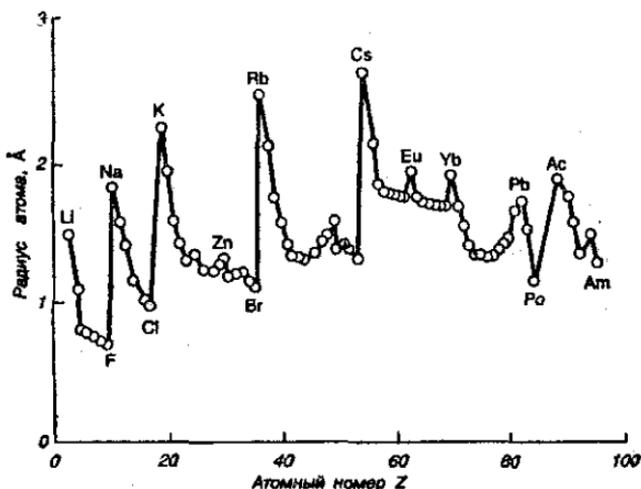


Рис. 2.6. Периодическое изменение атомного радиуса элементов в зависимости от их атомного номера.

Так же отчетливо обнаруживается периодичность для таких важных характеристик атомов, как *потенциалы (энергии) ионизации* и *электроотрицательности*.

Потенциал (энергия) ионизации I — энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома: $X \rightarrow X^+ + e$. График, представленный на рис. 2.7, ясно показывает, что энергия ионизации имеет минимальное значение для щелочных металлов, а затем вправо вдоль периода возрастает и достигает максимума у благородных газов; сверху вниз вдоль группы энергия ионизации уменьшается.

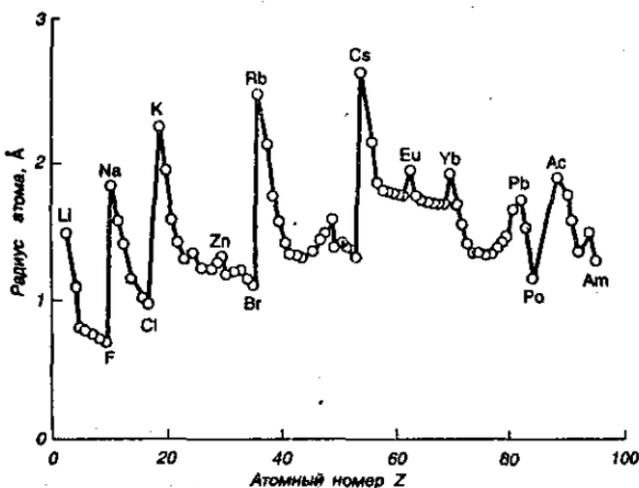


Рис. 2.7. Периодическое изменение потенциала (энергии) ионизации элементов в зависимости от их атомного номера.

Наконец, последний график (рис. 2.8) наглядно показывает, что слева направо вдоль периода *электроотрицательность* элементов возрастает и достигает максимума у галогенов; затем она резко уменьшается до нуля при переходе к благородным газам. Сверху вниз вдоль каждой группы электроотрицательность уменьшается.

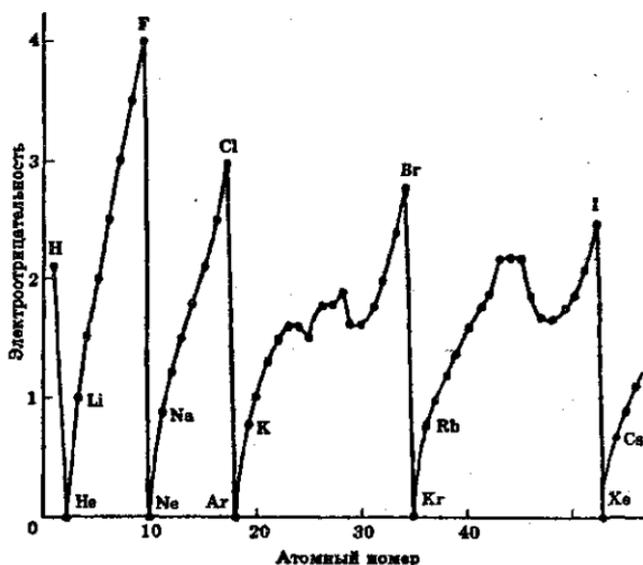


Рис. 2.8. Периодическое изменение электроотрицательности с увеличением порядкового номера элементов.

Следует отметить, что в физических и химических свойствах соединений элементов также обнаруживаются периодические закономерности. Эти закономерности мы проследим на примерах разных классов соединений (оксидов, гидроксидов и др.) в разделах, посвященных этим соединениям.

§ 2.6. Задачи с решениями

Задача 9. Напишите электронные конфигурации атомов следующих элементов в основном состоянии: N, Si, Fe, Kr, Te, W.

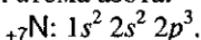
Решение. Энергия атомных орбиталей увеличивается в следующем порядке:

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

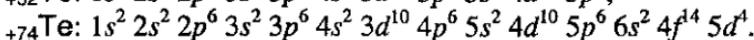
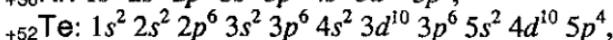
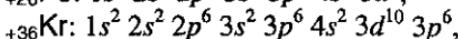
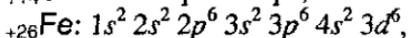
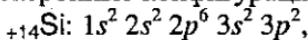
На каждой *s*-оболочке (одна орбиталь) может находиться не более двух электронов, на *p*-оболочке (три орбитали) — не более шес-

ти, на d -оболочке (пять орбиталей) — не более 10 и на f -оболочке (семь орбиталей) — не более 14.

В основном состоянии атома электроны занимают орбитали с наименьшей энергией (см. приведенный выше ряд). Число электронов равно заряду ядра (атом в целом нейтрален) и порядковому номеру элемента. Например, в атоме азота — 7 электронов, два из которых находятся на $1s$ -орбитали, два — на $2s$ -орбитали, и оставшиеся три электрона — на $2p$ -орбиталях. Электронная конфигурация атома азота:



Электронные конфигурации остальных элементов:



Задача 10. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, возникающей в результате удаления из атома кальция всех валентных электронов?

Решение. Электронная оболочка атома кальция имеет структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. При удалении двух валентных электронов образуется ион Ca^{2+} с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Такую же электронную конфигурацию имеют атом Ar и ионы S^{2-} , Cl^- , K^+ , Sc^{3+} и др.

Задача 11. Могут ли электроны иона Al^{3+} находиться на следующих орбиталях: а) $2p$; б) $1p$; в) $3d$?

Решение. Электронная конфигурация атома алюминия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Ион Al^{3+} образуется при удалении трех валентных электронов из атома алюминия и имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$.

а) На $2p$ -орбитали электроны уже находятся;

б) в соответствии с ограничениями, накладываемыми на квантовое число l ($l = 0, 1, \dots, n - 1$), при $n = 1$ возможно только значение $l = 0$, следовательно, $1p$ -орбиталь не существует;

в) на $3d$ -орбитали электроны могут находиться, если ион — в возбужденном состоянии.

Задача 12. Напишите электронную конфигурацию атома неона в первом возбужденном состоянии.

Решение. Электронная конфигурация атома неона в основном состоянии — $1s^2 2s^2 2p^6$. Первое возбужденное состояние получается

при переходе одного электрона с высшей занятой орбитали ($2p$) на низшую свободную орбиталь ($3s$). Электронная конфигурация атома неона в первом возбужденном состоянии — $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$.

Задача 13. Каков состав ядер изотопов ^{12}C и ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N ?

Решение. Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента и одинаково для всех изотопов данного элемента. Число нейтронов равно массовому числу (указываемому слева вверху от номера элемента) за вычетом числа протонов. Разные изотопы одного и того же элемента имеют разные числа нейтронов.

Состав указанных ядер:

^{12}C : $6p+6n$;

^{13}C : $6p+7n$;

^{14}N : $7p+7n$;

^{15}N : $7p+8n$.

§ 2.7. Задачи для самостоятельного решения

56. Напишите электронные конфигурации следующих элементов N, Si, Fe, Kr, Te, W.

57. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы B, S, As, Cr?

58. Какие элементы могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства? Приведите не менее трех примеров.

59. Как изменяются неметаллические свойства элементов в периодах периодической системы? Приведите конкретные примеры соединений элементов, подтверждающие эти свойства.

60. В атоме какого элемента — лития или цезия — связь валентного электрона с ядром сильнее? Объясните, почему.

61. Почему в группы лантаноидов и актиноидов входит по 14 элементов?

62. Какие общие свойства имеют элементы Mn и Cl, находящиеся в одной группе Периодической системы?

63. Каков состав ядер изотопов ^{16}O и ^{17}O , ^3He и ^4He ?

64. Изотоп ^{210}Po , излучающий α -частицы, используется в смеси с бериллием в нейтронных источниках. Через какое время интенсив-

ность таких источников уменьшится в 32 раза? Период полураспада ^{210}Po равен 138 дням.

65. Изотоп ^{137}Cs имеет период полураспада 29,7 лет. 1 г этого изотопа прореагировал со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада цезия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

66. Сколько электронов и протонов входит в состав следующих частиц: а) NO_2^- ; б) PH_3 ?

67. Напишите электронную конфигурацию атомов фтора и магния в их первом возбужденном состоянии.

68. Назовите два элемента, в атомах которых количество пар спаренных электронов равно количеству неспаренных электронов.

69. Электронная конфигурация атома неона совпадает с электронными конфигурациями ионов нескольких элементов. Назовите 4 таких иона. Ответ мотивируйте.

70. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы элементов с конфигурацией внешних электронов $3s^2 3p^6$.

71. Объясните, почему на первом энергетическом уровне не может быть более 2 электронов, на втором уровне — более восьми, на третьем — более восемнадцати и т.д. Выведите общую формулу, описывающую максимальное число электронов N с главным квантовым числом l .

72. Атом элемента имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Укажите номер периода, номер группы и максимальную степень окисления.

73. Природный хлор содержит два изотопа: ^{35}Cl и ^{37}Cl . Относительная атомная масса хлора равна 35,45. Определите мольную долю каждого изотопа хлора.

74. Изотоп бериллия ^9Be , поглощая одну α -частицу и испуская нейтрон, превращается в изотоп другого элемента. Какой элемент образуется? Напишите уравнение ядерной реакции.

75. Атомы урана ^{238}U испускают α -частицы. Получающиеся при этом атомы другого элемента испускают β -частицы, при этом образуются атомы нового элемента, испускающие β -частицы. Определите, изотоп какого элемента образуется в результате этих трех последовательных превращений.

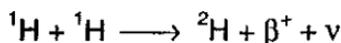
76. Первой в истории искусственной ядерной реакцией была реакция изотопа ^{14}N с α -частицами, получаемыми при распаде ^{210}Po . В результате ядерной реакции азот превратился в изотоп кислорода ^{17}O . Напишите уравнения происходящих ядерных превращений.

77. Могут ли электроны иона K^+ находиться на следующих орбиталях: а) $3p$; б) $2f$; в) $4s$? Ответ мотивируйте.

78. Химический элемент состоит из двух изотопов. Ядро первого изотопа содержит 10 протонов и 10 нейтронов. В ядре второго изотопа нейтронов на 2 больше. На 9 атомов более легкого изотопа приходится один атом более тяжелого изотопа. Вычислите среднюю атомную массу элемента.

79. 1000 г вещества содержат 0,3227 г электронов. Определите формулу вещества. (Масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).

80. Источником солнечной энергии служит следующая последовательность реакций ядерного синтеза:



где β^+ обозначает позитрон (антиэлектрон), ν — нейтрино, γ — гамма-излучение. Напишите суммарное уравнение процесса «горения» водорода на Солнце. Рассчитайте, какая масса (в а.е.м.) теряется при образовании одного ядра атома гелия в этом процессе. Используя формулу Эйнштейна $E = mc^2$, найдите, сколько энергии выделяется в данном процессе ядерного синтеза из 1 г водорода. Во сколько раз эта энергия больше, чем энергия, выделяющаяся при сгорании 1 г водорода в атмосфере кислорода? При расчетах используйте следующие данные: $m(^1\text{H})=1,00727$, $m(\beta^+)=0,0005486$, $m(^4\text{He})=4,00273$ (массы выражены в а.е.м.), теплота образования жидкой воды 286 кДж/моль.

81. В межзвездном пространстве при определенных условиях может происходить рекомбинация протонов и электронов, в результате которой образуются сильно возбужденные атомы водорода, имеющие гигантские размеры (вплоть до нескольких миллиметров). Для описания атома водорода удобно использовать теорию Н. Бора, в которой предполагается, что электрон движется со скоростью v вокруг ядра с зарядом $+1$ (в единицах заряда электрона) по окружности радиуса r . Скорость электрона v и радиус орбиты r связаны

законом Ньютона, согласно которому сила притяжения электрона к ядру равна центробежной силе:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{r^2}$$

(m — масса электрона), и соотношением Бора, утверждающим, что момент импульса электрона может принимать только дискретные значения:

$$mvr = n\hbar$$

(\hbar — постоянная Планка, n — главное квантовое число).

Найдите зависимость радиуса орбиты электрона от главного квантового числа. При каком значении n радиус орбиты электрона превысит 0,1 мм, если радиус первой орбиты (называемый «боровским радиусом») равен 0,0529 нм? С помощью каких методов можно обнаружить такие атомы водорода?

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 3.1. Образование сложных частиц. Природа химической связи

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы остальных элементов, наоборот, в индивидуальном виде не существуют, так как могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя при этом более или менее сложные частицы. Среди частиц, образуемых совокупностью атомов, обычно выделяют молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы¹. Следовательно, существует причина, по которой атомы «связываются» друг с другом. Эта причина получила название «химическая связь»; она обусловлена тем, что между атомами действуют *электростатические силы*, т.е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

Доказано, что в образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, так называемые *валентные электроны*. Именно поэтому строение валентной электронной конфигурации атомов является определяющим фактором при рассмотрении условий образования химической связи.

Согласно теории химической связи, наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки из двух или восьми электронов (электронные группировки благородных газов). Это и служит причиной того, что благородные газы при обычных условиях не вступают в химические реакции с другими элементами. Атомы же, имеющие на внешней оболочке менее восьми (или иногда двух) электронов, стремятся приобрести структуру благородных газов. Такая закономерность позволила сформулировать положение, которое является основным при рассмотрении условий образования молекулы: *при образовании молекулы атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки.*

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам (и веще-

¹ Иногда к отдельному типу многоатомных частиц относят различные комплексы.

ствам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи. Таковы ионная, ковалентная, металлическая, водородная и ван-дер-ваальсова связи. Отнесение химической связи в конкретной частице к определенному типу не всегда является простой задачей. Для ее решения приходится учитывать целую совокупность химических и физических свойств. Любая химическая связь образуется только тогда, когда сближение двух (или большего числа) атомов приводит к понижению полной энергии системы (суммы кинетической и потенциальной энергий). Проиллюстрируем это утверждение на примере образования простейшей молекулы, состоящей из двух атомов.

Определяющими факторами являются межъядерное расстояние r и энергия взаимодействия атомов E . На рис. 3.1 показано изменение энергии в системе из двух постепенно сближающихся атомов.

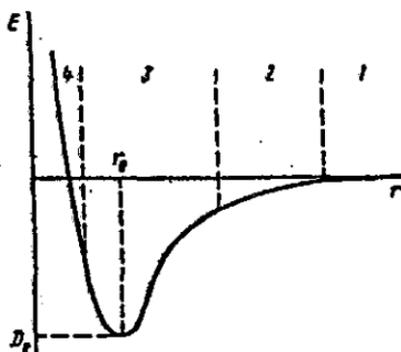


Рис. 3.1. Энергия взаимодействия двух атомов в зависимости от межъядерного расстояния.

Вначале атомы разделены большим расстоянием и энергия их взаимодействия близка к нулю (область 1). При сближении атомов между ними возникает слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие (область 2). Когда межъядерное расстояние становится сравнимым с размерами электронных оболочек атомов (область 3), между атомами появляется два конкурирующих вида взаимодействия. Во-первых, притяжение, действующее между ядрами одного и электронами другого атома. Во-вторых, отталкивание, действующее между одноименно заряженными ядрами и электронами обоих атомов. Вначале превалирует притяжение и энергия продолжает уменьшаться вплоть до образования стабильной молекулы при $r = r_e$. Минимум на кривой, глубина которого равна D_e , показывает тот выигрыш в энергии, которым сопровождается объединение изолированных атомов в молекулу. При дальнейшем сближении атомов (область 4)

начинают превалировать силы отталкивания, резко возрастающие на коротких расстояниях. Таким образом, из рис. 3.1 следует, что молекулы типа A_2 могут быть количественно охарактеризованы указанием равновесного межъядерного расстояния r_e и энергии связи (энергии диссоциации) D_e . Для молекул типа АВ, состоящих из разных атомов, необходимо знать полярность связи, которая характеризуется электрическим моментом диполя (см. ниже).

Решение вопроса о природе химической связи стало возможным только на основе квантовой механики, основы которой отмечены в предыдущей главе. Прежде чем рассмотреть каждый из типов химических связей, конспективно определим каждую из упомянутых выше частиц.

Молекула представляет собой устойчивую *электронейтральную систему*, состоящую из взаимодействующих электронов и нескольких ядер и способную к самостоятельному существованию. Устойчивость молекулы означает прежде всего то, что для ее разделения на атомы требуется затрата энергии.

Молекулы — это мельчайшие частицы вещества, на которые его можно разделить без потери химической индивидуальности, т.е. способности к определенным химическим превращениям. Например, водяной пар, воду или лед можно разделить на отдельные молекулы воды, каждая из которых представляет собой объединенные в единую прочную систему атом кислорода и два атома водорода. Атом кислорода образует две химические связи — по одной с каждым из атомов водорода.

В отличие от молекул, *молекулярные ионы* — многоатомные частицы, несущие электрический заряд, сами по себе не могут образовывать какое-либо вещество, так как между ними действуют силы электростатического отталкивания. Поэтому, например, существует ион аммония NH_4^+ , но не существует вещества аммония. Электростатическое отталкивание может быть скомпенсировано лишь одновременным присутствием эквивалентного числа отрицательно заряженных ионов, скажем, ионов Cl^- . Вместе с ионами Cl^- ионы NH_4^+ образуют вещество — хлорид аммония.

Для атомов элементов, образующих ковалентные связи, характерно образование определенного числа связей. Это число называется *валентностью*. Если в состав многоатомной частицы входит атом, образующий меньшее число химических связей, чем это соответствует его валентности, то говорят, что частица обладает свободной валентностью. Такие частицы называют *свободными радикалами*. При встрече двух свободных радикалов за счет их свободных валентностей между

ними возникает новая химическая связь, и пара свободных радикалов превращается в молекулу. В силу этой тенденции к попарному объединению свободные радикалы, как правило, не существуют в виде стабильного вещества. Например, существует и хорошо изучен свободный радикал $\text{OH}\cdot$ (свободный гидроксил; точкой обозначено наличие свободной валентности), но не существует вещества гидроксила. Термин «свободный радикал» происходит от применяемого в органической химии понятия радикала, как некоторой части молекулы, являющейся носителем определенных свойств. Например, радикал $\text{OH}\cdot$ придает молекуле свойства спирта или в сочетании с группой $\text{C}=\text{O}$ свойства карбоновой кислоты (радикал $\text{COOH}\cdot$ — карбоксил). Если же радикал тем или иным путем отделен от остальной части молекулы, то он становится свободным радикалом.

В некоторых случаях молекулы или молекулярные ионы могут объединяться в более сложные образования, сохраняя основные черты своего строения и способность выделяться в неизменном виде при определенных изменениях условий. Например, аммиак реагирует с ионами серебра, давая частицы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Эти частицы в определенных условиях распадаются на исходный ион Ag^+ и молекулы аммиака. Такие образования в химии называются *комплексами*. Типы комплексов разнообразны. Они играют исключительную роль в биологических системах. Например, важнейшая черта биологических катализаторов (ферментов) — способность образовывать комплексы с субстратами — молекулами, которые превращаются в продукты реакции при действии ферментов. Пока не прошла соответствующая реакция, субстрат можно легко отделить от фермента.

§ 3.2. Ковалентная связь

Существуют два принципиальных механизма образования ковалентной связи — *обменный* и *донорно-акцепторный*.

Обменный механизм образования ковалентной связи. Пусть имеются два отдельных, изолированных атома водорода H' и H'' (рис. 3.2). При сближении этих атомов силы электростатического взаимодействия — силы притяжения электрона атома H' к ядру атома H'' и электрона атома H'' к ядру атома H' — будут возрастать: атомы начнут притягиваться друг к другу. Одновременно будут возрастать и силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и между электронами этих атомов. Это приведет к тому, что атомы смогут сблизиться между собой настолько, что силы

притяжения будут полностью уравновешены силами отталкивания. Расчет этого расстояния (длины ковалентной связи) показывает, что атомы сблизятся настолько, что электронные оболочки, участвующие в образовании связи, начнут перекрываться между собой. Это приводит к тому, что электрон, двигавшийся ранее в поле притяжения только одного ядра, получит возможность перемещаться и в поле притяжения другого ядра. В какой-то момент времени то вокруг одного, то вокруг другого атома будет возникать заполненная оболочка благородного газа (такой процесс может происходить только с электронами, обладающими противоположно направленными проекциями спина). При этом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам.

Область перекрытия между электронными оболочками имеет повышенную электронную плотность, которая уменьшает отталкивание между ядрами и способствует образованию ковалентной связи.

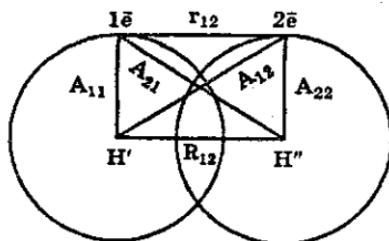


Рис. 3.2. Взаимодействие двух атомов водорода. Каждый электрон притягивается ядром собственного атома (A_{11} , A_{22}) и ядром соседнего атома (A_{12} , A_{21}). Кроме того, существует отталкивание между электронами (r_{12}) и двумя ядрами (R_{12}).

Таким образом, связь, осуществляемая за счет образования электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется ковалентной.

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Так, образование молекулы HCl из атомов водорода и хлора происходит также за счет общей пары электронов, однако эта пара в большей мере принадлежит атому хлора, нежели атому водорода, поскольку электроотрицательность хлора гораздо больше, чем водорода (см. ниже).

Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называют неполярной, а образованной разными атомами — полярной.

Полярность связи количественно оценивается дипольным моментом μ , который является произведением длины диполя l — расстояния между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ — на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Диполь-

ный момент является величиной векторной и направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Так, для простейших двухатомных молекул дипольный момент связи равен дипольному моменту молекулы. Напротив, в молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна, а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как молекула $O=C=O$ линейна, и дипольные моменты связей $C=O$ компенсируют друг друга (рис. 3.3).

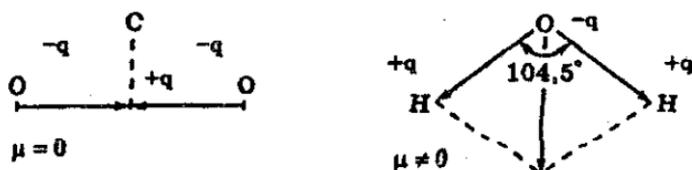


Рис. 3.3. Дипольные моменты молекул CO_2 и H_2O .

Наконец, наличие дипольного момента в молекуле воды означает, что она нелинейна, т.е. связи $O-H$ расположены под углом, не равным 180° (рис. 3.3).

В таблице 3.1 приведены дипольные моменты некоторых молекул.

Таблица 3.1 Дипольные моменты молекул μ , Кл·м

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$
HF	6,4	NH_3	4,9	H_2O	6,1
HCl	3,5	PH_3	1,8	SO_2	5,4
HBr	2,6	CO	0,4	C_6H_5Cl	5,5
HI	1,3	CO_2	0	CCl_4	0

Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между чисто ионной (см. § 3.5) и ковалентной неполярной. Наряду с дипольными моментами, для оценки степени полярности связи часто используют и другую характеристику, называемую электроотрицательностью (ЭО).

Электроотрицательность — способность атома притягивать к себе валентные электроны других атомов. ЭО не может быть выражена в единицах каких-либо физических величин, поэтому для ее количественного определения предложены несколько шкал, наибольшее признание из которых получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом (Л. Полинг. Общая химия. — М.: Мир, 1974, с. 168) (табл. 3.2.).

По шкале Полинга ЭО фтора (наиболее электроотрицательного из всех элементов) условно принята равной 4,0; на втором месте находится кислород, на третьем — хлор. Водород и типичные неме-

таллы находятся в центре шкалы; значения их ЭО близки к 2. Большинство металлов имеют значения ЭО, приблизительно равные 1,7 или меньше. Отметим, что ЭО является безразмерной величиной.

Таблица 3.2. Значения ЭО элементов по Полингу

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

Нетрудно обнаружить закономерность — шкала ЭО в общих чертах напоминает Периодическую систему элементов. Шкала позволяет оценить степень ионности (полярности) связи. Для этого используют зависимость между разностью ЭО и степенью ионности связи (табл. 3.3).

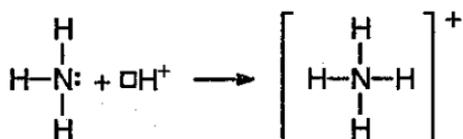
Таблица 3.3. Соотношение между разностью ЭО и степенью ионности связи

Разность ЭО	Степень ионности связи, %
0	0
0,5	6
1,0	22
1,5	44
2,0	63
2,5	79
3,0	89

Из таблицы 3.3 следует, что чем больше разность ЭО, тем больше степень ионности. Разность ЭО, равная 1,7, соответствует 50%-ному ионному характеру связей, поэтому связи с разностью ЭО больше 1,7 могут считаться ионными, связи с меньшей разностью относятся к ковалентным

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Донорно-акцепторный механизм заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары *донора* (поставщика электронов) в общее пользование донора и другого атома — *акцептора*, предоставляющего для этой пары свободную орбиталь. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония

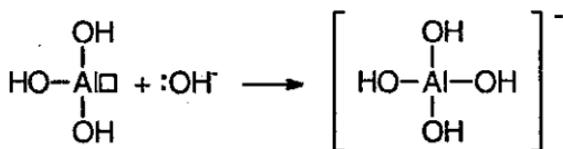
(точками обозначены электроны внешнего уровня атома азота, пустым квадратиком — свободная $1s$ -орбиталь иона водорода):



В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что все связи $\text{H}-\text{N}$, образованные по различным механизмам, равноценны. Это обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали $2s$ - и $2p$ -электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали (здесь осуществляется sp^3 -гибридизация — см. ниже).

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, но имеющие небольшое число неспаренных электронов. Для элементов II периода такая возможность кроме атома азота имеется у кислорода (две неподеленные пары) и у фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H^+ в водных растворах никогда не бывает в свободном состоянии, так как из молекул воды H_2O и иона H^+ всегда образуется ион гидроксония H_3O^+ . Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в написании сохраняется символ H^+ .

Донорно-акцепторный механизм образования связи помогает понять причину амфотерности гидроксида алюминия: в молекулах $\text{Al}(\text{OH})_3$ вокруг атома алюминия имеется 6 электронов — незаполненная электронная оболочка. Для завершения этой оболочки не хватает двух электронов. Когда к гидроксиду алюминия прибавляют раствор щелочи, содержащей гидроксильные ионы, каждый из которых имеет отрицательный заряд и три неподеленные пары электронов, то они атакуют атом алюминия и образуют ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Этот ион имеет полностью завершенную восьмиелектронную оболочку вокруг атома алюминия:



Аналогично происходит образование связей и во многих других молекулах, даже в таких «простых», как молекула HNO_3 .

§ 3.3. Валентность элементов в ковалентных соединениях

Понятие *валентности* наметилось еще в 60-х годах прошлого столетия. Особое значение этого понятия определяется тем, что оно легло в основу теории строения химических соединений.

В большинстве учебников, вплоть до современных¹, *валентность* определяется как *способность атома образовывать различное число химических связей*.

Впрочем, в некоторых учебниках сразу же после введения в «химический обиход» такого определения отмечается, что понятие «валентность» является устаревшим. Так, в упомянутой книге Фримантла (стр. 83) утверждается, что «это понятие считается сильно устаревшим...»; та же мысль проводится в словаре Годмена (стр. 133): «понятие валентность — устаревшее, оно заменено теперь понятиями *электровалентность* и *ковалентность*». Так ли это в действительности?!

Необходимо со всей определенностью сказать, что *это не так*. Устарело не понятие «валентность», устарел слишком общий подход (можно даже сказать, слишком «вольный подход») при количественном определении этого понятия для любого типа химической связи по правилам, строго справедливым только для ковалентной связи (эти правила мы подробно обсудим ниже).

В рамках электронной теории ковалентной связи (часто ее называют *спиновой теорией валентности*) *валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании обидных электронных пар с электронами других атомов*. В таком случае понятно, что *валентность всегда выражается небольшими целыми числами*. *Мерой валентности* можно также считать *число химических связей, образуемых атомом данного элемента с другими атомами*.

Поскольку электроны внутренних оболочек атома не участвуют в образовании химических связей, максимальная валентность элементов одной и той же группы периодической системы обычно не может превышать ее порядковый номер. Например, максимальная валентность атома углерода может быть равной 4, серы — 6, хлора — 7.

Рассмотрим электронные конфигурации атомов первых 11 элементов периодической системы (табл. 3.4).

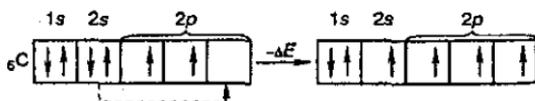
¹ См., например, Фримантл М. Химия в действии. В 2-х частях, ч.1. — М.: Мир, 1991, стр. 83; Годмен А. Иллюстрированный химический словарь: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989, стр. 133.

Таблица 3.4. Валентность и электронные конфигурации атомов

Элемент	Электронная конфигурация				Валентность	Типичные соединения
	1s	2s	2p	3s		
${}^1\text{H}$	↑					H_2
${}^2\text{He}$	↑↑				0	—
${}^3\text{Li}$	↑↑	↑			1	LiH
${}^4\text{Be}$	↑↑	↑↑			0(2)	BeH_2
${}^5\text{B}$	↑↑	↑↑	↑		1(3)	$\text{BH}_3(\text{B}_2\text{H}_6)$
${}^6\text{C}$	↑↑	↑↑	↑	↑	2(4)	CH_4
${}^7\text{N}$	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	NH_3
${}^8\text{O}$	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	H_2O
${}^9\text{F}$	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	HF
${}^{10}\text{Ne}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	—
${}^{11}\text{Na}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	NaN

Справа выписаны число неспаренных внешних электронов и формулы существующих в действительности соединений. Валентность должна равняться числу неспаренных электронов. Мы видим, что водород, литий, фтор и натрий одновалентны, кислород — двухвалентен, азот — трехвалентен. Атомы благородных газов гелия и неона не образуют молекул, так как все их электроны спарены, и поэтому валентность равна нулю. Противоречие мы наблюдаем лишь для атомов Be, B, C, для которых возможны и другие валентности (указанные в скобках). Но это противоречие — только кажущееся и объясняется тем, что некоторые атомы при образовании химической связи изменяют свою электронную конфигурацию.

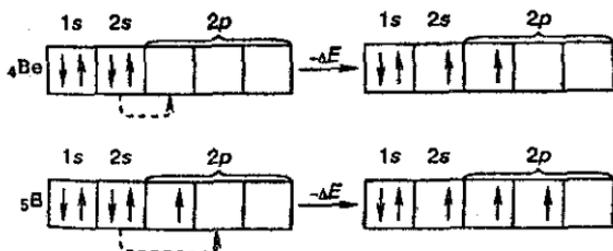
Рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода, который имеет два неспаренных электрона и два спаренных электрона в состоянии $2s$. При затрате некоторого количества энергии извне эту пару электронов $2s^2$ можно разъединить («распарить») путем перевода одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$ и сделать эти электроны также валентными:



В таком состоянии атом углерода может образовывать соединения, где он будет четырехвалентен.

Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии (ΔE), и, казалось бы, он невыгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть весь баланс образования связей. Дело в том, что при переходе одного из электронов $2s$ в состояние $2p$ получается состояние атома, в котором он может образовать уже не две, а четыре связи. При образовании химической связи выделяется энергия, поэтому появление двух новых валентностей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию ΔE , затраченную на распаривание $2s$ -электронов.

Опыты доказали, что энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей. Этим и объясняются истинные валентности Be, B и многих других элементов в образуемых ими химических соединениях:



Чтобы таким же образом получить, например, трехвалентный литий, двухвалентный неон или четырехвалентный кислород, необходима очень большая затрата энергии ΔE , связанная с переходом $2p \rightarrow 3s$ (кислород), $1s \rightarrow 2p$ (литий), $2p \rightarrow 3s$ (неон). В таких случаях затрата энергии настолько велика, что не компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Поэтому и не существует соединений с переменной валентностью кислорода, лития или неона.

Подтверждением этого положения могут служить достижения в химии благородных («инертных») газов. Долго считалось, что инертные газы не образуют химических соединений (отсюда и их название). Однако в 1962 г. химикам удалось получить несколько соединений «инертных» газов, например, XeF_2 , XeF_4 , XeO_3 (см. гл. 18). Проявление элементами благородных газов валентности объясняется тем, что спаренные электроны полностью заполненных подуровней могут распариваться в пределах уровня

В заключение еще раз особо подчеркнем, что для определения валентности элемента в определенном соединении необходимо рассматривать образование каждой химической связи с учетом ее конкретного типа. Так электростатическая теория ионной химической связи привела к формулировке близкого к рассмотренной выше валентности и дополняющего ее понятия *степени окисления* (см. § 3.5, а также гл. 8), соответствующей заряду, который приобрел бы атом, если бы все электронные пары его химических связей полностью сместились к более электроотрицательным атомам. Развитие представлений о донорно-акцепторных связях, водородной связи, обнаружение новых классов химических соединений («мостиковых», металлоорганических, «сэндвичевых», «кластерных» и т.д.), а также исследования кристаллических структур (см. § 4.4) показали ограниченность формального перенесения правил определения валентности в ковалентных соединениях на соединения с другими типами химических связей. Например, в комплексных (*координационных*) соединениях способность центрального атома образовывать химические связи характеризуется не привычной ковалентной валентностью, а так называемым *координационным числом*. (см. § 3.7). Было найдено, что координационные числа атомов могут превышать их возможную валентность в ковалентных соединениях. Так, в карбониле $\text{Fe}(\text{CO})_5$, атом железа связан с пятью лигандными группами. Химическая связь в подобных соединениях не может быть описана с помощью представлений только о двухэлектронных («двухцентровых») связях и обусловлена образованием «многоцентровой» связи.

§ 3.4. Пространственное строение молекул

Представления о природе ковалентных связей с учетом типа орбиталей, участвующих в образовании связи, позволяют делать выводы о форме молекул.

Если химическая связь образуется с помощью электронов *s*-орбиталей, как, например, в молекуле H_2 , то в силу сферической формы *s*-орбиталей не существует никакого преимущественного направления в пространстве при образовании связей. Электронная плотность в случае *p*-орбиталей распределена в пространстве неравномерно, поэтому появляется *некоторое выделенное направление, вдоль которого наиболее вероятно образование ковалентной связи*.

Рассмотрим примеры, которые позволяют понять общие закономерности в направленности химических связей. Молекула воды H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, которые занимают две *p*-орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют неспаренные *1s*-электроны. Ясно, что угол между

двумя связями O—H должен быть прямым или близким к нему (рис. 3.4).

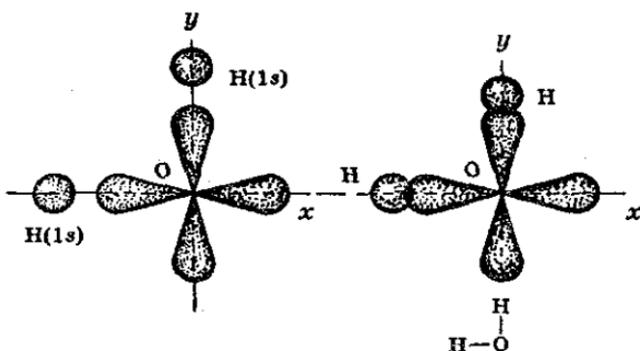


Рис. 3.4. Схема образования связей в молекуле воды.

Аналогично рассмотрим структуру молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях, поэтому три связи N—H в молекуле NH_3 должны расположиться также под прямыми углами друг к другу (рис. 3.5).

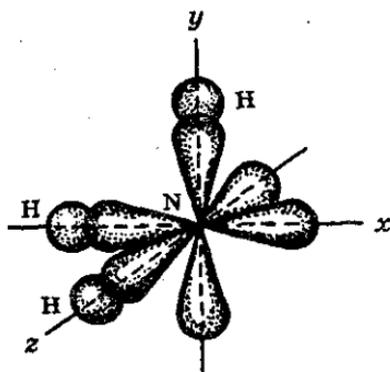


Рис. 3.5. Схема образования связей в молекуле аммиака.

Очевидно, что прямыми должны быть углы между связями в молекулах H_2O , H_2S , F_2O , Cl_2O , PH_3 , PCl_3 и т.д. Действительные значения углов между связями отличаются от теоретических (см. табл. 3.5).

Увеличение валентных углов ($> 90^\circ$) объясняется взаимным отталкиванием несвязанных друг с другом атомов, которое не учитывалось при «предсказании» углов между связями. Так, взаимное отталкивание атомов водорода в молекуле H_2S слабее, чем в молекуле H_2O (так как радиус атома серы больше радиуса атома кислорода), поэтому и валентные углы H—S—H ближе к 90° , чем углы H—O—H.

Таблица 3.5. Экспериментальные значения углов между связями

Молекула	Связи, образующие валентный угол	Экспериментальные значения валентного угла, °
H ₂ O	H-O-H	105
H ₂ S	H-S-H	92
H ₂ Se	H-Se-H	91
NH ₃	H-N-H	107
PH ₃	H-P-H	94
AsH ₃	H-As-H	94
PF ₃	F-P-F	104
PBr ₃	Br-P-Br	100
PI ₃	I-P-I	98

Гибридизация орбиталей. Рассмотрим образование молекулы метана CH₄. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами: одним *s*-электроном и тремя *p*-электронами — $1s^2 2s^2 2p^3$.

Рассуждая аналогично тому, как в случае H₂O или NH₃, можно было бы предполагать, что атом углерода будет образовывать три связи C-H, направленные под прямым углом друг к другу (*p*-электроны), и одну связь, образованную *s*-электроном, направление которой было бы произвольным, поскольку *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию.

Тогда следовало ожидать, что три связи C-H в CH₄ окажутся направленными *p*-связями и совершенно одинаковыми, а четвертая связь есть ненаправленная *s*-*s*-связь и отличается от первых трех.

Однако экспериментальные данные показали, что все четыре связи C-H в молекуле метана CH₄ одинаковы и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет 109,5°).

Объяснение этого факта впервые было дано американским химиком Л.Полингом. Ввиду относительной близости значений энергии $2s$ - и $2p$ -электронов, эти электроны могут взаимодействовать между собой в ходе образования химической связи с электронами другого атома, давая четыре новых равноценных гибридных электронных облака.

Четыре совершенно одинаковые sp^3 -гибридные орбитали атома углерода расположены под углом 109,5° друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 3.6). На рисунке видно, что гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра.

Это обуславливает более сильное перекрывание гибридных орбиталей с орбиталями электронов других атомов по сравнению с перекрыванием «обычных» *s*- и *p*-орбиталей и приводит к образованию более прочных связей.

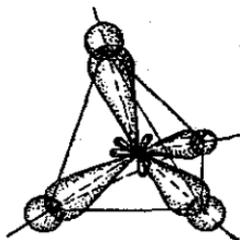


Рис. 3.6. Расположение sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле метана.

Гибридизация оказывается характерной не только для соединений атома углерода. Гибридизация орбиталей происходит всегда, когда в образовании связей участвуют электроны, принадлежащие к различным типам орбиталей.

Рассмотрим примеры различных видов гибридизации s - и p -орбиталей. Гибридизация одной s - и одной p -орбиталей (sp -гибридизация) происходит при образовании молекул галогенидов элементов II группы (Be, Mg, Zn и др.). Атомы этих элементов в основном состоянии имеют на внешнем слое два спаренных s -электрона. В результате возбуждения один из электронов s -орбитали переходит на близкую по энергии p -орбиталь, т.е. появляются два неспаренных электрона, один из которых занимает s -, а другой p -орбиталь. При возникновении химической связи эти две различные орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (тип гибридизации — sp), направленные под углом 180° друг к другу, т.е. эти две связи имеют противоположное направление (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Взаимное расположение гибридных sp -орбиталей.

Экспериментальное определение структуры молекул BeX_2 , ZnX_2 , HgX_2 и т.д. (X — галоген) показало, что эти молекулы действительно являются линейными.

Остановимся подробнее на структуре молекулы ацетилена C_2H_2 . В молекуле ацетилена каждый атом углерода находится в sp -гибридном состоянии, образуя две гибридные связи, направленные под углом 180° друг к другу. Как в случае связей C—C, так и в случае связей C—H возникает общее двухэлектронное облако, образующее σ -связи. σ -Связью называют связь, возникающую при обобществлении электронных облаков двух атомов, если облака перекрываются по линии, соединяющей атомы.

Но в молекуле ацетилена в каждом из атомов углерода содержится еще по два p -электрона, которые не принимают участия в об-

разовании σ -связей. Молекула ацетилена имеет плоский линейный «скелет», поэтому оба p -электронных облака в каждом из атомов углерода выступают из плоскости молекулы в перпендикулярном к ней направлении. При этом происходит также некоторое взаимодействие электронных облаков, но менее сильное, чем при образовании σ -связей. В итоге, в молекуле ацетилена образуются еще две ковалентные углерод-углеродные связи, называемые π -связями (рис. 3.8).

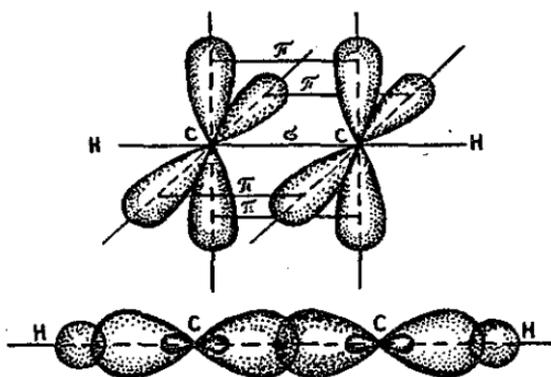


Рис. 3.8. Структура молекулы ацетилена.

В общем случае π -связью можно назвать ковалентную связь, образованную при перекрывании атомных орбиталей вне линии, соединяющей атомы.

Мы разобрали случай образования кратных связей между атомами углерода для молекулы ацетилена — случай образования тройной связи, которая состоит из одной σ - и двух π -связей. σ -Связи являются более прочными, чем π -связи, чем объясняется большая реакционная способность непредельных углеводородов по сравнению с предельными.

Еще один вид гибридизации s - и p -орбиталей осуществляется в соединениях бора, алюминия или углерода (этилен, бензол). Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона — один s - и два p -электрона. В этом случае при образовании соединений бора происходит гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, расположенные под углом 120° друг к другу (рис. 3.9).

Действительно, эксперименты показали, что такие соединения, как BF_3 , $AlCl_3$, а также этилен и бензол имеют плоское строение, и все три связи B-F, например, в молекуле BF_3 расположены под углом 120° друг к другу.

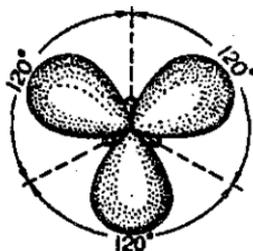


Рис.3.9. Взаимное расположение гибридных sp^2 -орбиталей.

Посредством образования sp^2 -гибридных орбиталей как раз и объясняются структуры непредельных углеводородов с двойными связями. Например, для такой молекулы, как этилен, схематично можно изобразить следующую структуру (рис. 3.10).

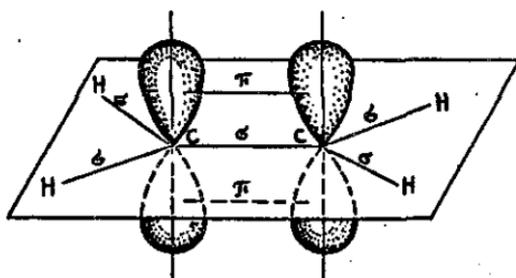


Рис. 3.10. Структура молекулы этилена.

Как видно, у каждого атома углерода есть σ -связи, образованные sp^2 -гибридными облаками, кроме того, между атомами углерода образуется π -связь за счет перекрывания p -орбиталей. Таким образом, двойные углерод-углеродные связи состоят из одной σ - и одной π -связи.

Мы рассмотрели наиболее простые типы гибридизации. Известны и более сложные типы гибридизации, например с участием d -электронов, которые мы рассматривать не будем.

Кроме того, полезно отметить, что структура ряда молекул в равной степени хорошо описывается как с привлечением модели гибридизации орбиталей, так и на базе более простых представлений (это было продемонстрировано на примере молекул H_2O , NH_3 и др.). Так, например, структура молекулы аммиака легко интерпретируется и с позиций sp^3 -гибридизации. При образовании связей $N-H$ происходит гибридизация одной s - и трех p -орбиталей атома азота. Три sp^3 -гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей $N-H$, а четвертая орбиталь занята неподеленной электронной парой. Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Угол между связями $N-H$ несколько отличается от характерного для sp^3 -гибридизации значения $109,5^\circ$ — он равен 107° (см. табл. 3.5).

§ 3.5. Ионная связь

Природу ионной связи, структуру и свойства ионных соединений можно объяснить электростатическим взаимодействием ионов.

Ионная связь — электростатическое притяжение между ионами, образованными путем полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика ($>1,7$ по шкале Полинга — см. § 3.2). Ионная связь — предельный случай полярной ковалентной связи.

Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Электрические заряды ионов обуславливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединения. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Иначе говоря, ионная связь в отличие от ковалентной характеризуется *ненаправленностью*.

Понятно, что взаимодействие друг с другом двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей. В силу этого у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной ионная связь характеризуется также *ненасыщаемостью*.

Структура и прочность ионных соединений. Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов, поэтому координационное число в «чисто» ионных соединениях зависит не только от специфики электронной конфигурации элементов, но определяется и соотношением размеров ионов. Так, при соотношении ионных радиусов в пределах $0,41-0,73$ имеет место октаэдрическая координация ионов, при соотношении $0,73-1,37$ — кубическая координация и т.д. Например, при взаимодействии ионов Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0,098$ нм) и Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 0,181$ нм), соотношение значений радиусов которых равно $0,54$, возникает октаэдрическая координация. Подобная взаимная координация ионов достигается при образовании простой кубической кристаллической решетки хлорида натрия, в узлах которой находятся ионы натрия (темные кружочки) и ионы хлора (светлые кружочки) (рис. 3.11).

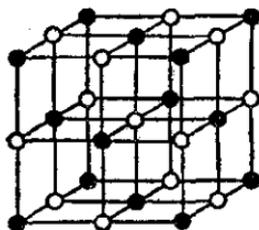


Рис. 3.11. Кристаллическая решетка хлорида натрия.

Таким образом, весь кристалл поваренной соли представляет собой как бы одну огромную макромолекулу, состоящую из огромного числа ионов $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_n$. Поэтому для ионных соединений понятие простых двухатомных молекул типа NaCl или CsBr при обычных условиях теряет смысл. Отдельные молекулы типа NaCl существовать все же могут, но лишь в газовой фазе при очень высоких температурах (температура плавления NaCl составляет 800°C , температура кипения — 1450°C) и низких давлениях, когда вероятность столкновения между молекулами мала.

Однако энергия разрыва ионной связи не определяется только энергией притяжения ионов, так как не существует молекул, которые, находясь в основном состоянии, распались бы в газовой фазе на ионы. Это следует из того, что работа, затрачиваемая на ионизацию атома металла, не компенсируется энергией, выделяющейся при присоединении электрона к атому галогена. Так, минимальная энергия ионизации атома цезия (3,89 эВ) превосходит максимальную энергию сродства к электрону, которой обладает атом хлора (3,83 эВ)¹. Таким образом, даже такая «предельно ионная» молекула, как хлорид цезия, фактически не является ионной на 100 процентов.

Наглядное доказательство отсутствия «полного разделения» заряда в типичных ионных молекулах получено на основании измерений электрического момента диполя и межъядерных расстояний. В частности, экспериментально определенная величина электрического момента диполя молекулы NaCl в газовом состоянии $33,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м заметно меньше теоретической $40 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Последняя может быть получена исходя из предположения о существовании ионов Na^+ и Cl^- при значении межъядерного расстояния в молекуле поваренной соли (250 пм). Диссоциация галогенидов щелочных металлов на ионы в полярных растворителях объясняется тем, что ионы имеют

¹ Энергия ионизации — это энергия, необходимая для удаления одного электрона из атома. Энергия сродства к электрону — это энергия, выделяющаяся в результате присоединения электрона к атому. Энергия сродства к электрону эквивалентна энергии ионизации соответствующего отрицательного иона; 1 эВ = 96,48 кДж/моль.

большие энергии сольватации, способные скомпенсировать недостающую энергию диссоциации на ионы в газовой фазе.

Проверкой теории ионной связи, которая базируется на электростатической модели, служит расчет энергии кристаллической решетки. Энергия решетки представляет собой работу, которую необходимо затратить на ее разрушение с образованием газообразных ионов. Основной идеей подобного расчета является представление о силах притяжения и отталкивания. Силы притяжения имеют кулоновскую природу, а силы отталкивания невозможно понять на основе только электростатических представлений. Кроме классического взаимодействия одноименно заряженных частиц необходимо учитывать квантовую составляющую сил отталкивания, которая зависит от корреляции спинов. Многими годами раньше, чем была осознана сложная природа сил отталкивания, М. Борн (1918) предложил для их описания выражение

$$E_{\text{отт}} = B/r^n, \quad (3.1)$$

где B — некоторая константа, значение которой можно рассчитать для равновесного расстояния r_e ; n — показатель степени, обычно близкий к 9. Точная величина может быть получена из экспериментальных данных по сжимаемости кристаллов.

Математическое выражение потенциальной энергии для однозарядных ионов получается суммированием энергии притяжения и энергии отталкивания:

$$E = E_{\text{пр}} + E_{\text{отт}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (3.2)$$

Ниже приведены некоторые данные, которые характеризуют применимость электростатической модели (табл. 3.6). Экспериментальные значения энергии кристаллической решетки получены путем непосредственного изучения равновесий в газовой фазе.

Из изложенного выше следует, что у атомов одних элементов преимущественно проявляется тенденция к потере электронов с превращением в положительно заряженные ионы (*катионы*), атомы же других элементов, наоборот, стремятся приобрести электроны, переходя при этом в отрицательно заряженные ионы (*анионы*).

Способность элементов образовывать простые ионы обусловлена электронной конфигурацией их атомов, а также величинами их *электроотрицательностей, энергий ионизации и сродства к электрону* (см. § 2.6) Понятно, что легче всего *катионы* образуют элементы с малыми энергиями (потенциалами) ионизации — щелочные

и щелочноземельные металлы. Образование же в условиях обычных химических превращений простых катионов других элементов менее вероятно, так как это связано с затратой большой энергии на ионизацию атомов.

Таблица 3.6. Теоретические и экспериментальные значения энергий кристаллической решетки галогенидов щелочных металлов (кДж/моль)

Соединение	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$	Соединение	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$
NaCl	750	759	NaI	664	695
NaBr	714	732	KI	619	630
KBr	654	670	RbI	598	611
RbBr	633	632	CsI	565	592

Простые анионы легче всего образуют *p*-элементы VII группы вследствие их высокого сродства к электрону. Присоединение одного электрона к атомам кислорода, серы, углерода, некоторым другим элементам сопровождается выделением энергии. Присоединение же последующих электронов с образованием свободных многозарядных простых анионов места не имеет.

Поэтому соединения, состоящие из простых ионов, немногочисленны. Они легче всего образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами.

Степень окисления элементов. Как уже подчеркивалось выше (см. § 3.3), способность того или иного атома образовывать ионную связь характеризуют понятием *степени окисления* элемента.

Степень окисления — условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер.

Это означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе полностью одну электронную пару, приобретает заряд 1-. Неполярная ковалентная связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления.

При пользовании степенями окисления полезно придерживаться следующих правил:

1) сумма степеней окисления атомов в любой частице равна ее электрическому заряду. Следовательно, степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю;

2) в соединениях фтор всегда проявляет степень окисления -1;

3) степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 (кроме OF_2 , H_2O_2 и др.);

4) степень окисления водорода равна +1 в соединениях с неметаллами и -1 в соединениях с металлами (KH , CaH_2).

Максимальная положительная степень окисления элемента обычно совпадает с номером его группы в периодической системе. Максимальная отрицательная степень окисления элемента равна максимальной положительной степени окисления минус восемь.

Исключение составляют фтор, кислород, железо: их высшая степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к I группе.

Понятие степени окисления введено в предположении о полном смещении пар электронов к тому или другому атому (показывая при этом заряд ионов, образующих ионное соединение). Поэтому следует помнить, что в полярных соединениях степень окисления означает число электронов, лишь смещенных от данного атома к атому, связанному с ним.

Совсем формальным понятие степени окисления становится, когда оно используется при рассмотрении ковалентного соединения.

Различие между понятием степени окисления и валентности в ковалентных соединениях наглядно можно проиллюстрировать на хлорпроизводных метана: валентность углерода везде равна четырем, а степень окисления его (считая степени окисления водорода +1 и хлора -1 во всех соединениях) в каждом соединении разная:



Таким образом, *степень окисления* — условное, формальное понятие и чаще всего не характеризует реальное валентное состояние атома в молекуле. Однако это понятие бывает полезным при описании окислительно-восстановительных реакций.

§ 3.6. Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер и отличающиеся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи — *металлической связи*.

Металлическая связь — связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения элект-

тронов, свободно перемещающихся по кристаллу. В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа». Как следствие, металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. *В случае металлов невозможно говорить о направленности связей, так как валентные электроны распределены по кристаллу равномерно.* Именно этим и объясняется, например, пластичность металлов, т.е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связи.

Металлическая связь отличается от ковалентной также и по прочности: ее энергия в 3-4 раза меньше энергии ковалентной связи.

Энергия связи — энергия, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества. Энергии ковалентных и ионных связей обычно велики и составляют величины порядка 100-800 кДж/моль (см. табл. 3.6).

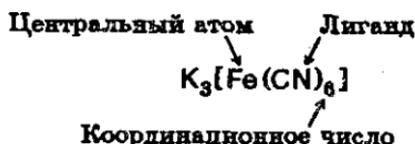
§ 3.7. Межмолекулярные взаимодействия

Комплексные соединения. Связь между молекулами может осуществляться как электростатическим, так и донорно-акцепторным взаимодействием. Так, в разделе 3.2 достаточно подробно проиллюстрирован донорно-акцепторный механизм образования *комплексной соли* типа $K[Al(OH)_4]$.

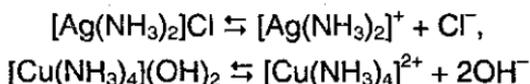
Заметим, что общепризнанного определения понятия «комплексное соединение» нет. Это обусловлено разнообразием комплексных соединений и их характерных свойств. Тем не менее часто можно встретить следующее определение.

Комплексные соединения — сложные вещества, в которых можно выделить *центральный атом* (комплексообразователь) и связан-

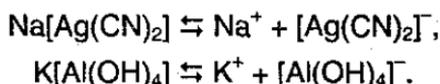
ные с ним молекулы и ионы — *лиганды*. Центральный атом и лиганды образуют *комплекс (внутреннюю сферу)*, который при записи формулы комплексного соединения заключают в квадратные скобки. Число лигандов во внутренней сфере называется *координационным числом*. Молекулы и ионы, окружающие комплекс, образуют *внешнюю сферу*. Проиллюстрируем сказанное выше на примере комплексной соли гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (так называемая *красная кровяная соль*):



Центральными атомами могут быть ионы переходных металлов или атомы некоторых неметаллов (P, Si). Типичные лиганды: OH^- , H_2O , NH_3 , CN^- , CO . Лиганды связаны с центральным атомом *донорно-акцепторной связью*. В водном растворе комплексные соединения могут диссоциировать с образованием комплексных катионов:



или анионов:

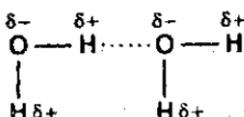


Водородная связь. Само название этого типа связи подчеркивает, что в ее образовании принимает участие атом водорода. *Водородные связи* могут образовываться в тех случаях, когда атом водорода связан с электроотрицательным атомом, который смещает на себя электронное облако, создавая тем самым положительный заряд δ^+ на водороде.

Водородная связь — связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.

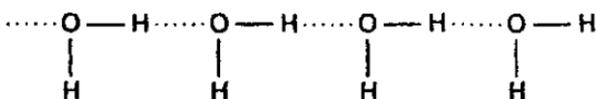
В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между двумя молекулами воды. Связи O—H в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда δ^- — на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой по-

ложительный заряд δ^+ и может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды:



Водородную связь обычно схематично изображают точками.

Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным, таким, что даже в парах воды присутствуют димеры и тримеры состава $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т.д. В растворах же могут возникать длинные цепи ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n$:



О сравнительной способности атомов различных элементов образовывать водородные связи можно судить по температурам кипения или плавления их водородных соединений. Например, на рис. 3.12 показаны температуры кипения водородных соединений элементов IV, V, VI и VII групп.

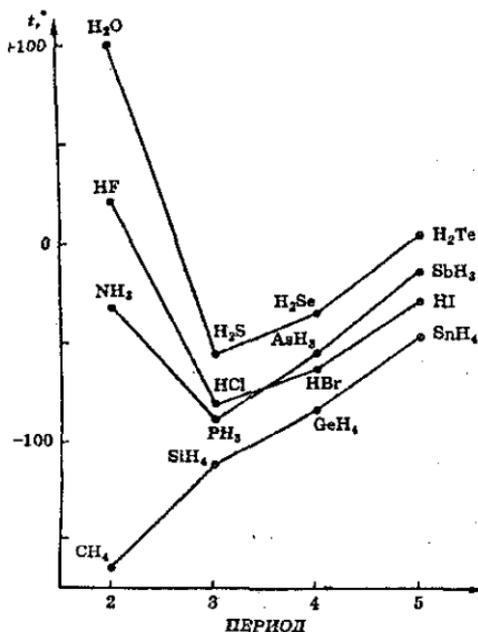
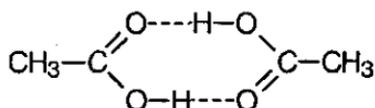


Рис. 3.12. Влияние образования водородной связи на температуры кипения гидридов различных элементов.

Согласно изменению молекулярных масс, ожидаемый ход кривых наблюдается только для гидридов элементов IV группы (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4), в трех других рассмотренных группах обнаруживаются аномально высокие точки кипения для NH_3 , HF и H_2O , которые и объясняются образованием водородных связей между молекулами этих веществ.

Казалось бы, что наиболее прочная водородная связь должна была бы существовать у HF (фтор наиболее электроотрицательный элемент), однако, как видно из рис. 3.12, самая высокая температура кипения у воды. Объясняется это тем, что каждая молекула воды может образовать две водородные связи, тогда как каждая молекула фтористого водорода — только одну.

Таким образом, водородные связи могут образовываться, если есть полярная X—H связь и свободная пара электронов атома II периода. Например, молекулы органических соединений, содержащие группы —OH, —COOH, —CONH₂, —NH₂ и др., часто ассоциированы вследствие образования водородных связей. Типичные случаи ассоциации наблюдаются для спиртов и органических кислот. Например, для уксусной кислоты возникновение водородной связи может привести к объединению молекул в пары с образованием циклической димерной структуры, и молекулярная масса уксусной кислоты, измеренная по плотности пара, оказывается удвоенной (120 вместо 60).



Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы, если в этой молекуле имеются группы с донорной и акцепторной способностями. Так, именно внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в образовании пептидных цепей, которые определяют строение белков. Одним из наиболее известных примеров влияния внутримолекулярной водородной связи на структуру является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Молекула ДНК свернута в виде двойной спирали. Две нити этой двойной спирали связаны друг с другом водородными связями.

Энергии водородных связей составляют обычно величины порядка 20–40 кДж/моль.

Ван-дер-ваальсова связь. Все вещества в зависимости от внешних условий (температуры и давления — подробнее об этом см. в § 3.8) могут существовать в различных агрегатных состояниях. Вещества при температурах вблизи 0 К (абсолютном нуле) существуют

в твердом состоянии. Температура, как известно, неразрывно связана с кинетической энергией движущихся молекул, при понижении температуры кинетическая энергия каждой молекулы уменьшается, увеличивается время движения молекулы без столкновения с другими молекулами (длина свободного пробега).

Отмеченные факты способствуют тому, что при низких температурах оказывается возможным «согласованное» движение электронов, подобно тому, как показано на рис. 3.13.

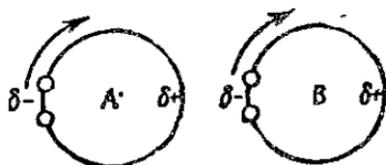


Рис. 3.13. Схема возникновения наведенных дипольных моментов, приводящих к слабому взаимодействию.

При согласованном движении электронов у молекулы могут возникнуть наведенные диполи, и между ними возникают так называемые индукционные силы притяжения.

Вид взаимодействия за счет возникновения наведенных дипольных моментов и называется *ван-дер-ваальсовой связью* (или межмолекулярным взаимодействием). Энергия такой связи намного (в сотни раз) меньше энергий ковалентных, ионных или металлических.

§ 3.8. Задачи с решениями

Задача 14. Сколько электронов и протонов содержат следующие молекулы и ионы: а) AlH_4^- ; б) NF_3 ?

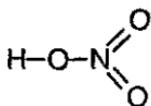
Решение. а) Число протонов в атоме элемента равно порядковому номеру элемента, поэтому атом алюминия содержит 13 протонов, атом водорода — один протон. Всего в ионе AlH_4^- содержится 17 протонов. Заряд иона равен -1 , поэтому число электронов на единицу превышает число протонов и равно 18.

б) Атом азота содержит 7 протонов, атом фтора — 9 протонов. Всего в молекуле NF_3 содержится $7+3\cdot 9=34$ протона. Заряд молекулы равен 0, поэтому число электронов равно числу протонов.

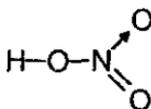
Ответ. а) 17 протонов, 18 электронов; б) 34 протона, 34 электрона.

Задача 15. Каковы валентность и степень окисления азота: а) в азотной кислоте; б) в хлориде аммония?

Решение. а) Структурную формулу азотной кислоты иногда изображают с пятивалентным азотом следующим образом:



В действительности, пятивалентный азот не существует, поскольку для этого атом азота должен иметь пять неспаренных электронов. Распаривание $2s$ -электронов азота требует очень большой затраты энергии и практически не происходит. Атом азота в азотной кислоте имеет валентность IV. Три ковалентные связи N—O образованы за счет неспаренных электронов, и одна — за счет неподеленной пары электронов азота. Структурную формулу азотной кислоты можно писать так:



где стрелочка обозначает донорно-акцепторную связь.

Степень окисления водорода равна +1, кислорода –2, а сумма степеней окисления атомов в молекуле равна 0, поэтому на долю атома азота приходится условный заряд +5.

б) Валентность азота в ионе NH_4^+ равна IV. Три ковалентные связи N—H образованы за счет неспаренных электронов азота, и одна — за счет неподеленной пары электронов.

Степень окисления водорода равна +1, а сумма степеней окисления атомов в ионе равна заряду иона (–1), поэтому на долю атома азота приходится условный заряд –3.

Ответ. а) Валентность IV, степень окисления +5. б) Валентность IV, степень окисления –3.

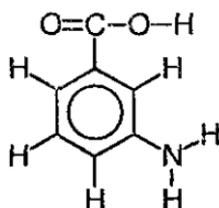
Задача 16. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: K_2MnO_4 ; $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$; F_2O ; $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$; H_2SiF_6 ; H_2O_2 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. Используем следующие правила определения степеней окисления: 1) сумма степеней окисления атомов в молекуле равна 0; 2) степень окисления H равна +1 в соединениях с неметаллами; 3) степень окисления O равна –2, кроме соединений со фтором и перекисных соединений; 4) степень окисления F фтора равна –1; 5) степень окисления металла равна заряду иона металла. Используя эти правила, находим:

1) K_2MnO_4 : K^{+1} , Mn^{+6} , O^{-2} ; 2) $Ba(ClO_3)_2$: Ba^{+2} , Cl^{+5} , O^{-2} ; 3) F_2O : F^{-1} , O^{+2} ; 4) $Ca(NO_2)_2$: Ca^{+2} , N^{+3} , O^{-2} ; 5) H_2SiF_6 : H^{+1} , Si^{+4} , F^{-1} ; 6) H_2O_2 : H^{+1} , O^{-1} ; 7) $Cr_2(SO_4)_3$: Cr^{+3} , S^{+6} , O^{-2} .

Задача 17. Приведите структурную формулу 3-аминобензойной кислоты. Укажите характер химических связей, валентности и степени окисления элементов.

Решение. Все связи в молекуле 3-аминобензойной кислоты — ковалентные полярные, кроме связей C—C в бензольном кольце, которые являются ковалентными неполярными:



Валентности элементов равны: C — IV, O — II, H — I, N — III. Степени окисления: H^{+1} , O^{-2} , N^{+3} . Степени окисления атомов углерода различны. Атомы C в бензольном кольце при связях C—H имеют степень окисления -1 (т.к. углерод — более электроотрицательный элемент, чем водород), атом C при связи C—N имеет степень окисления $+1$ (азот более электроотрицателен, чем углерод), атом C при связи C—C — степень окисления 0 (связь между одинаковыми атомами). Наконец, атом C в группе COOH связан тремя связями с более электроотрицательными атомами O и имеет степень окисления $+3$.

Задача 18. Опишите пространственную структуру следующих молекул: BF_3 , $ZnCl_2$, NH_3 .

Решение. Фторид бора BF_3 . Пространственная структура этой молекулы определяется тем, что при образовании связей B—F происходит гибридизация одной *s*- и двух *p*-орбиталей атома B (sp^2 -гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, расположенные под углом 120° друг к другу. Таким образом, BF_3 — плоская молекула с углом 120° между связями.

Хлорид цинка $ZnCl_2$. При образовании молекул типа ZnX_2 , BeX_2 (X — галоген или водород) происходит *sp*-гибридизация орбиталей центрального атома, и возникают химические связи, направленные под углом 180° друг к другу. Молекулы данного типа линейны.

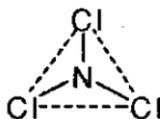
Аммиак NH_3 . При образовании связей N—H происходит гибридизация одной *s*- и трех *p*-орбиталей атома азота; три sp^3 -гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей N—H, а четвертая ор-

биталь занята неподеленной электронной парой. Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Величина угла между связями N—H несколько отличается от характерного для sp^3 -гибридизации значения $109^\circ 28'$ — она равна 107° .

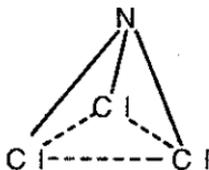
Разобранные примеры показывают, что гибридизация электронных орбиталей характерна не только для соединений углерода, но и для соединений любых элементов. Заметим, однако, что структуры молекул типа NH_3 и H_2O могут быть объяснены и без привлечения модели гибридизации орбиталей.

Задача 19. Для определения структуры молекул в газовой фазе иногда используют метод электронографии, который позволяет найти межъядерные расстояния в молекуле по интенсивности упругого рассеяния электронов. По данным одного из экспериментов межъядерные расстояния в молекуле NCl_3 оказались равны: $r(N-Cl) = 0,176$ нм, $r(Cl-Cl) = 0,283$ нм. Установите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Какой тип гибридизации центрального атома позволяет описать данное строение молекулы?

Решение. Все три связи N—Cl в молекуле NCl_3 одинаковы. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом азота находится в плоскости, образованной тремя атомами хлора:

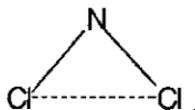


Если атом азота лежит вне этой плоскости, то молекула имеет форму треугольной пирамиды:



В первом случае угол между связями равен $\angle Cl-N-Cl = 120^\circ$, во втором случае $\angle Cl-N-Cl \neq 120^\circ$.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник $\Delta Cl-N-Cl$.



По теореме косинусов

$$r(\text{Cl}-\text{Cl})^2 = r(\text{N}-\text{Cl})^2 + r(\text{N}-\text{Cl})^2 - 2r(\text{N}-\text{Cl})^2 \cos \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl},$$

откуда $\cos \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 1 - 0,283^2 / (2 \cdot 0,176^2) = -0,293$, $\angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 107^\circ$. Это означает, что молекула представляет собой треугольную пирамиду. Центральный атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

Ответ. Треугольная пирамида. sp^3 -гибридизация.

§ 3.9. Задачи для самостоятельного решения

82. Чем объяснить, что такие вещества как кислород, водород, углекислый газ имеют низкие температуры кипения и плавления?

83. Приведите по два примера соединений с полярной и неполярной ковалентной связью.

84. Приведите примеры неполярных молекул, имеющих ковалентные полярные связи.

85. Напишите формулы двух соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

86. Объясните, почему водородное соединение фосфора менее прочное, чем водородное соединение азота.

87. Изобразите структурную формулу иона аммония, молекулы пероксида водорода.

88. Напишите структурные формулы следующих соединений: перхлорат калия, хлорат калия, хлорит калия, гипохлорит калия, хлорид калия.

89. Напишите структурную и электронную формулы оксидов углерода (II) и (IV).

90. Напишите структурные формулы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция.

91. В чем заключается сущность донорно-акцепторного механизма образования химической связи? Приведите не менее 3-х примеров соединений, связь в которых образована по этому механизму.

92. Дайте характеристику водородной связи. В каких случаях возможно ее образование? Приведите примеры.

93. Сопоставьте разности электроотрицательностей в гидридах щелочных металлов от лития к цезию. Как меняется характер связи в гидридах?

94. Как изменяется полярность в ряду молекул: а) HF, HCl, HBr, HI; б) NH₃, PH₃, AsH₃?

95. У какого соединения температура плавления ниже: Br₂ или I₂, NaF или KF, LiCl или CsCl, C₄H₉OH или C₅H₁₀?

96. Приведите примеры молекул (не менее 5), в которых степени окисления атомов и их валентности не совпадают.

97. Почему для атомов фосфора, серы и хлора максимальная валентность совпадает с номером группы, а для атомов азота, кислорода и фтора она меньше номера группы?

98. В чем заключаются причины резкого различия в свойствах: а) оксида кремния (IV) и оксида углерода (IV); б) плавиковой кислоты и соляной кислоты; в) воды и сероводорода? Ответы обоснуйте.

99. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: CaCrO₄; Sr(ClO)₂; F₂O₂; Ca₃(PO₄)₂; NH₄NO₃; Fe₂(SO₄)₃.

100. Сколько электронов и протонов содержат следующие молекулы и ионы: а) H₃O⁺; б) NCl₃?

101. Какие значения валентности могут проявлять в своих соединениях следующие элементы: F, Br, O, Se, Xe? Дайте обоснование.

102. Определите максимальную валентность азота и фосфора в их соединениях.

103. Предложите формулы двух соединений, в состав которых входят только ионы с электронной конфигурацией 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶.

104. Почему существует ион NH₄⁺ и не существует ион CH₅⁺?

105. Опишите пространственное строение следующих молекул: AlCl₃, PH₃, H₂O, BeF₂.

106. По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле BI₃ равны: r(B-I)=0,210 нм, r(I-I)=0,364

нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

107. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: FeS_2 ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; Fe_3O_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Mn}[\text{P}(\text{F}_6)]$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; CH_2Cl_2 ; CH_3COOH .

108. Приведите структурные формулы 3-хлорбензойной кислоты и гидрокарбоната меди (II). Укажите валентности и степени окисления всех элементов.

109. Приведите структурные формулы 4-нитрофенола и гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в каждом из соединений, валентности и степени окисления элементов.

110. Энергии диссоциации в ряду молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 уменьшаются (239 кДж/моль, 192 кДж/моль, 149 кДж/моль, соответственно), однако энергия диссоциации молекулы F_2 (151 кДж/моль) значительно меньше по сравнению с молекулой Cl_2 и выпадает из общей закономерности. Дайте объяснение приведенным фактам.

111. Чему равна энергия кванта желтого света с длиной волны 5800 А? Можно ли с помощью этого света разорвать химическую связь с энергией связи 100 ккал/моль?

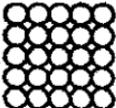
112. Для качественной оценки порядков связей между атомами можно пользоваться межъядерными расстояниями. Известно, что в молекуле BF_3 расстояние $r(\text{B}-\text{F}) = 0,130$ нм. В то же время в ионе $[\text{BF}_4]^-$, где связи $\text{B}-\text{F}$ имеют порядок 1, $r(\text{B}-\text{F}) = 0,140$ нм. Это означает, что в молекуле BF_3 порядок связи $\text{B}-\text{F}$ больше единицы. Откуда взялось дополнительное связывание между атомами бора и фтора? Нарисуйте возможные электронные структуры фторида бора BF_3 , описывающие это дополнительное связывание. Каков средний порядок связей $\text{B}-\text{F}$ в рамках предложенной вами модели?

Глава 4. СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

§ 4.1. Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел

В повседневной практике химии редко приходится иметь дело с отдельными, не взаимодействующими друг с другом частицами (атомами, молекулами или ионами) и гораздо чаще — с реальными *веществами*, представляющими собой совокупность большого числа взаимодействующих между собой частиц. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре *агрегатных* состояния: *твердое, жидкое, газообразное и плазменное*. Жидкости имеют промежуточную природу между твердыми веществами и газами (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Различные агрегатные состояния вещества в зависимости от природы частиц и характера взаимодействия между ними

Агрегатное состояние	Твердое вещество	Жидкость	Газ
Притяжение между частицами	Сильное	Умеренное	Слабое
Движение частиц	Отсутствует	Умеренное	Сильное
Расстояния между частицами	Слабое	Малое	Большое
Упорядоченность структуры	Высокая (кристаллическая упаковка)	Невысокая (кластеры частиц)	Отсутствует
			

Например, силы притяжения между частицами (атомами, ионами или молекулами) в жидкости имеют промежуточные значения между этими силами в твердых веществах и газах. Частицы жидкости могут удерживаться вместе в определенном объеме, поэтому *жидкости* в отличие от газов *имеют* вполне определенный *собственный объем*. Однако в отличие от твердых веществ силы притяжения не так велики, чтобы соединить частицы в упорядоченную структуру. Поэтому *жидкости не имеют определенной формы*. Тем не менее получены надежные экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что небольшие группы частиц в жидкостях все же упорядочиваются в небольшие и малоустойчивые *кластеры*. Это го-

раздо более характерно для полярных жидкостей, чем для неполярных. В жидком состоянии могут находиться соединения с металлическими, ионными и ковалентными связями; в качестве соответствующих примеров назовем ртуть, расплав хлорида натрия и бензол. Сжимаемость жидкостей очень мала и поэтому требуются очень высокие давления для того, чтобы заметно сжать жидкость (см. § 4.4).

В твердом состоянии при обычных условиях находятся почти все вещества с металлическими или ионными связями; вещества с ковалентными связями могут быть в любом агрегатном состоянии. Большинство твердых тел, в свою очередь, подразделяют на кристаллические (их подавляющее большинство) и аморфные. Кристаллическое состояние характеризуется строго упорядоченной структурой, поэтому каждый кристалл образует пространственную кристаллическую решетку и имеет определенную, характерную форму. Например, кристаллы поваренной соли имеют форму куба, калийной селитры — форму призмы, алюминиевых квасцов — форму октаэдров и т.д.

Аморфные вещества не образуют правильной геометрической структуры, представляя собой структуры неупорядоченно расположенных молекул. В отличие от кристаллических веществ, имеющих вполне определенную температуру плавления, аморфные вещества плавятся в широком интервале температур. При нагревании они постепенно размягчаются, затем начинают растекаться и, наконец, становятся жидкими.

Примерами аморфных веществ могут быть *стекла* и *смолы*. К аморфным веществам относится также большинство *полимеров*. Некоторые вещества могут находиться и в кристаллическом и в аморфном состояниях, например сера, оксид кремния (IV) и др.

Большинство *газов* — вещества с ковалентными связями. Наиболее характерным свойством газов является их *сжимаемость* и *способность расширяться*; они не имеют собственной формы и расширяются до тех пор, пока не заполнят равномерно весь сосуд, куда их поместили. По этой же причине *газы не имеют собственного объема*; объем газа определяется объемом сосуда, в котором он находится. Газ оказывает на стенки сосуда равномерное давление. Именно поэтому на практике так важны *газовые законы* — математические соотношения между температурой, давлением и объемом газов (см. § 1.7 и 4.3). Их правильное применение зависит от правильного выбора единиц измерения соответствующих величин.

Единицы измерения температуры T , давления p и объема V . При измерении температуры чаще всего используются две шкалы.

Абсолютная шкала температур использует в качестве единицы измерения кельвин (К). В абсолютной шкале нулевая точка (0 К) называется *абсолютным нулем*.

Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, поскольку в ней существуют отрицательные значения температуры. Обе температурные шкалы сопоставляются на рис. 4.1. В международной системе единиц (СИ) единицей температуры является кельвин; эта единица используется во всех химических расчетах с участием температуры. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу производится добавлением к первой числа 273,15 (часто округляется до целочисленного значения 273).

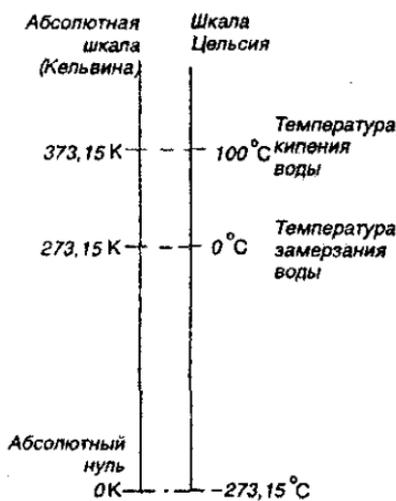


Рис. 4.1. Температурные шкалы

В СИ единицей *давления* является *паскаль* (Па), который определяется как давление, создаваемое силой в один ньютон, действующей перпендикулярно поверхности площадью в 1 м^2 ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$). Наряду с паскалем до настоящего времени часто используется внесистемная единица измерения давления - *атмосфера* (атм.) Давление, равное 1 атм, создает земная атмосфера на уровне моря при температуре 0 °С, поддерживая столбик ртути высотой 760 мм; поэтому давление выражают также в *миллиметрах ртутного столба*. (мм. рт. ст.).

Взаимосвязь всех трех единиц измерения давления следующая: $760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} \approx 101,3 \text{ кПа}$.

Единицей объема в СИ является кубический метр (м^3), а производными единицами — см^3 и дм^3 . Один литр равен 1 дм^3 ($1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$); соответственно $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ л}$, $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$.

§ 4.2. Фазовые диаграммы веществ

Агрегатное состояние любого индивидуального вещества определяется, прежде всего, температурой и давлением: если давление мало и температура достаточно высока, то вещество может стать твердым, при промежуточных температурах — жидким. Влияние температуры и давления на агрегатное (фазовое) состояние вещества очень наглядно демонстрируется с помощью *диаграмм состояния (фазовых диаграмм)*. С важнейшими особенностями таких диаграмм познакомимся на примере фазовой диаграммы воды (рис. 4.2).

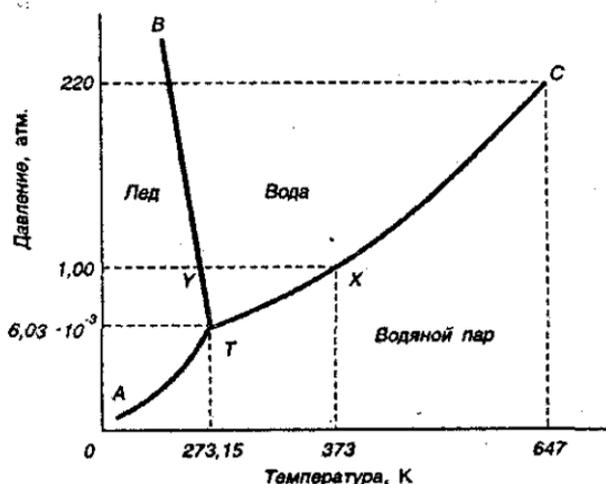


Рис. 4.2. Диаграмма состояния воды.

Диаграмма состоит из трех *областей*, отвечающих кристаллическому (*лед*), жидкому (*вода*) и газообразному (*водяной пар*). Эти области отделены друг от друга кривыми; кривые фазовой диаграммы соответствуют условиям, при которых какие-либо две фазы находятся в равновесии друг с другом. Так, при температурах и давлениях, соответствующих точкам кривой *ТС*, в равновесии находятся вода и ее пар — эту кривую называют *кривой давления паров воды или кривой кипения — конденсации*. В точке *X* на этой кривой жидкая вода и пар находятся в равновесии при температуре 373 К (100 °С) и давлении 1 атм (101,3 кПа); точка *X* представляет собой точку кипения воды при давлении 1 атм.

Кривая *AT* является кривой давления пара льда; такую кривую обычно называют кривой *сублимации — десублимации*.

Кривая *BT* представляет собой *кривую плавления — кристаллизации*. Она показывает, как давление влияет на температуру плавления.

ния льда: если давление возрастает, температура плавления уменьшается. Такая зависимость температуры плавления от давления встречается редко. Обычно возрастание давления благоприятствует образованию твердого вещества. В случае воды повышение давления приводит к разрушению водородных связей, которые в кристалле льда связывают между собой молекулы воды, заставляя их образовывать громоздкую структуру. В результате разрушения водородных связей происходит образование более плотной жидкой фазы (см. с. 77).

В точке Y на кривой BT лед находится в равновесии с водой при температуре 273 К ($0\text{ }^\circ\text{C}$) и давлении 1 атм . Она представляет собой точку замерзания воды при давлении 1 атм .

На фазовой диаграмме имеются две точки, представляющие особой интерес. Так, кривая давления пара воды заканчивается точкой C . Она называется критической точкой воды. При температурах и давлениях выше этой точки пары воды не могут быть превращены в жидкую воду никаким повышением давления. Другими словами, выше этой точки паровая и жидкая формы воды перестают быть различимы. Критическая температура воды равна 647 К , а критическое давление составляет 220 атм .

Точка T фазовой диаграммы называется тройной точкой. В этой точке лед, жидкая фаза и пары находятся в равновесии друг с другом. Этой точке соответствуют температура $273,16\text{ К}$ и давление $6,03 \cdot 10^{-3}\text{ атм}$ ($0,61\text{ кПа}$). Лишь при указанных значениях температуры и давления все три фазы воды могут существовать вместе, находясь в равновесии друг с другом. Замети также, что жидкость и твердое вещество в тройной точке имеют одинаковое давление пара.

В настоящее время фазовые диаграммы известны для тысяч индивидуальных веществ, и их анализ позволяет понять «поведение» того или иного вещества при различных температурах и давлениях. В частности, интересно отметить, что для подавляющего числа веществ давление, соответствующее тройной точке, менее 1 атм (как и в случае с водой), поэтому при атмосферном давлении нагревание твердого вещества приводит к его плавлению. Однако для некоторых веществ числовое значение давления, соответствующее тройной точке, существенно выше атмосферного — в таком случае нагревание таких веществ приводит к их сублимации (непосредственный переход из твердого состояния в газообразное). Примерами таких веществ являются *иод* и «сухой лед» — твердый оксид углерода (IV) (давление, соответствующее тройной точке диоксида углерода, составляет $5,1\text{ атм}$).

§ 4.3. Газы

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами: p — давлением; T — температурой, измеряемой в кельвинах; V — объемом; m — массой всего газа; M — молярной массой. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используется простейшая модель газообразного состояния веществ — *идеальный газ*, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Из всех газовых законов (см. § 1.7) наибольшее значение имеет объединенный газовый закон, описываемый уравнением *Клапейрона–Менделеева*:

$$pV = \nu RT, \quad (4.1)$$

где ν — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная, числовое значение которой в СИ равно $8,314 \text{ ДжК}^{-1}\text{моль}^{-1}$.

Уравнение Клапейрона–Менделеева весьма часто называют также *уравнением состояния идеального газа*. Связано это с тем обстоятельством, что к *уравнениям состояния* относят любые уравнения, связывающие между собой *параметры состояния* вещества — давление, объем и температуру. Газ, который полностью подчиняется уравнению состояния (4.1), называется *идеальным*; таких газов в действительности не существует. Однако и *реальные газы* в случае, если они находятся при низких давлениях и высоких температурах, хорошо описываются уравнением Клапейрона–Менделеева.

Поведение реального газа. Между молекулами *реального* газа действуют силы взаимного притяжения, которые дополнительно сжимают газ, так что газ находится под давлением $p + a/V^2$, где a/V^2 — дополнительное «внутреннее» давление, обусловленное взаимным притяжением молекул газа. Молекулы реального газа имеют хотя и малый, но вполне определенный объем (обозначим его b), поэтому объем, занимаемый молекулами реального газа в пространстве, будет равен $V - b$. Если эти значения давления и объема подставить в уравнение Менделеева–Клапейрона, получим уравнение состояния *реального газа* — *уравнение Ван-дер-Ваальса* (для одного моля)

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (4.2)$$

где a и b имеют свои значения для каждого реального газа. Установлено, что значения a больше у легкосжимаемых газов (например, у

CO₂ или NH₃), а значения b тем больше, чем больше размеры молекул (например для углеводов).

Уравнение (4.2) более точно, чем уравнение состояния идеального газа (4.1), описывает поведение реальных газов. Однако именно уравнение Клапейрона–Менделеева в силу своей простоты и наглядного физического смысла наиболее широко используется в практических расчетах.

В заключение рассмотрим важное для многих задач понятие *средней молярной массы* смеси газов. Напомним, что для одного вещества молярная масса равна отношению массы к числу молей:

$$M = m/\nu \quad (4.3)$$

Точно такое же соотношение справедливо для смеси газов:

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{общ}}}{\nu_{\text{общ}}} = \frac{(m_1 + m_2 + \dots)}{(\nu_1 + \nu_2 + \dots)} = \frac{(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \dots)}{(\nu_1 + \nu_2 + \dots)} \quad (4.4)$$

Поскольку газы в смеси всегда находятся при одинаковых условиях, то к ним применим закон Авогадро, и определение средней молярной массы можно переписать, заменив число молей на объем:

$$M_{\text{ср}} = (V_1 M_1 + V_2 M_2 + \dots) / (V_1 + V_2 + \dots) \quad (4.5)$$

Наиболее известные представители газообразных веществ.

Прежде всего перечислим простые вещества, существующие при обычных условиях в виде газов; это — водород H₂ (также в газообразном состоянии находятся молекулы D₂ и T₂), азот N₂, кислород O₂ и озон O₃, фтор F₂, хлор Cl₂ и, конечно же, *все* инертные (благородные) газы.

Газообразные химические *соединения* представлены при обычных условиях водородными соединениями галогенов (HF, HCl, HBr и HI), азота, фосфора, серы, углерода и кремния; это — аммиак NH₃, фосфин PH₃, сероводород H₂S, первые члены гомологического ряда метана (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀), этилена (CH₂=CH₂, CH₃-CH=CH₂ и др.), ацетилена (CH≡CH, CH₃-C≡CH и др.), а также первые члены гомологического ряда силана (SiH₄, Si₂H₆). Первые члены гомологического ряда алифатических аминов (CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, (CH₃)₂NH) — газы. В виде газов существует большинство оксидов типичных неметаллов. Так, например, оксид фтора F₂O — бесцветный газ с характерным запахом, $t_{\text{пл}} = -224$ °C, $t_{\text{кип}} = -145$ °C. Оксид хлора (I) Cl₂O (ангидрид *хлорноватистой кислоты*) — желтовато-коричневый газ, $t_{\text{пл}} = -116$ °C, $t_{\text{кип}} = 2$ °C. Оксид серы (IV) SO₂ — бесцветный газ с резким запахом, $t_{\text{пл}} = -75,5$ °C, $t_{\text{кип}} = -10,1$ °C. Азот образует несколько

оксидов, из них газообразными являются N_2O , NO и NO_2 ; оксид азота (I) — бесцветный газ со сладковатым запахом, обладает наркотическим действием («веселящий газ»), $t_{пл} = -91^\circ C$, $t_{кип} = -88,5^\circ C$; оксид азота (II) — бесцветный газ, $t_{пл} = -164^\circ C$, $t_{кип} = -152^\circ C$; особенно отметим оксид азота (IV) — в учебниках всегда подчеркивается, что NO_2 — *бурый газ* с характерным запахом (*очень ядовит*), но обратите внимание на его характеристики: $t_{пл} = -11,2^\circ C$, $t_{кип} = 21^\circ C$, это значит, что оксид азота (IV) находится в газообразном состоянии только при температурах $\geq 21^\circ C$. Отметим, что при охлаждении он очень легко димеризуется с образованием сначала жидкости, а затем бесцветных кристаллов N_2O_4 . Газообразные оксиды углерода (CO — «угарный газ» и CO_2 — углекислый газ) хорошо известны всем.

И, наконец, отметим, что газообразными при обычных условиях оказываются многие важные фтор- и хлорпроизводные бора, углерода и кремния. К ним относятся известные «кислоты Льюиса» BCl_3 (бесцветный газ, $t_{пл} = -107^\circ C$, $t_{кип} = 12,5^\circ C$) и BF_3 (бесцветный газ, $t_{пл} = -128^\circ C$, $t_{кип} = -100^\circ C$), тетрафторметан CF_4 (*хладон*) ($t_{пл} = -184^\circ C$, $t_{кип} = -128^\circ C$), тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ ($t_{пл} = -143^\circ C$, $t_{кип} = -76^\circ C$), тетрафторид кремния SiF_4 ($t_{пл} = -95^\circ C$, $t_{кип} = -86,8^\circ C$).

Перечисленными выше не исчерпывается круг газообразных при обычных условиях веществ, мы лишь постарались обратить внимание на те из них, которые чаще других встречаются в школьной и довузовской практике.

§ 4.4. Жидкости

Жидкости занимают промежуточное положение между газообразными и твердыми веществами. При температурах, близких к температурам кипения, свойства жидкостей приближаются к свойствам газов; при температурах, близких к температурам плавления, свойства жидкостей приближаются к свойствам твердых веществ. Если для твердых веществ характерна строгая упорядоченность частиц, распространяющаяся на расстояния до сотен тысяч межатомных или межмолекулярных радиусов, то в жидком веществе обычно бывает не более нескольких десятков упорядоченных частиц — объясняется это тем, что упорядоченность между частицами в разных местах жидкого вещества так же быстро возникает, как и вновь «размывается» тепловым колебанием частиц. Вместе с тем общая плотность упаковки частиц жидкого вещества мало отличается от твердого ве-

щества — поэтому их плотность близка к плотности твердых тел, а сжимаемость очень мала. Например, чтобы уменьшить объем, занимаемый жидкой водой, на 1%, требуется приложить давление \sim в 200 атм, тогда как для такого же уменьшения объема газов требуется давление порядка 0,01 атм. Следовательно, сжимаемость жидкостей примерно в 20000 раз меньше ($200 : 0,01$) сжимаемости газов.

Это различие в сжимаемости учитывается в современной технике. Аппаратуру высокого давления (паровой котел или колонна синтеза аммиака, автоклав для синтеза метанола, полимеров и т.д.) предварительно проверяют на прочность. Для этого сосуд заполняют водой и дополнительно нагнетают воду до контрольного давления. *Нагнетают воду, а не газ, так как это более безопасно.* Если сосуд лопнет, то все ограничится тем, что струя воды вырвется под небольшим напором. Если же лопнет сосуд, наполненный сжатым газом, то огромное расширение газа повлечет за собой взрывной эффект.

Выше отмечалось, что жидкости имеют определенный собственный объем и принимают форму сосуда, в котором находятся; эти их свойства значительно ближе к свойствам твердого, чем газообразного вещества. Большая близость жидкого состояния к твердому подтверждается также данными по *стандартным энтальпиям испарения* $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$ и *стандартным энтальпиям плавления* $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ (см. гл. 5). Стандартной энтальпией испарения называют количество теплоты, необходимое для превращения 1 моль жидкости в пар при 1 атм (101,3 кПа). То же количество теплоты выделяется при конденсации 1 моль пара в жидкость при 1 атм. Количество теплоты, расходуемое на превращение 1 моль твердого тела в жидкость при 1 атм, называют стандартной энтальпией плавления (то же количество теплоты высвобождается при «замерзании» («отвердевании») 1 моль жидкости при 1 атм). Известно, что $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ намного меньше соответствующих значений $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$, что легко понять, поскольку переход из твердого состояния в жидкое сопровождается меньшим нарушением межмолекулярного притяжения, чем переход из жидкого в газообразное состояние.

Ряд других важных свойств жидкостей больше напоминает свойства газов. Так, подобно газам жидкости могут течь — это их свойство называется *текучестью*. Сопrotивляемость течению определяется *вязкостью*. На текучесть и вязкость влияют силы притяжения между молекулами жидкости, их относительная молекулярная масса, а также целый ряд других факторов. Вязкость жидкостей \sim в 100 раз больше, чем у газов. Так же, как и газы, жидкости способны диффундировать, хотя и гораздо медленнее, поскольку частицы жидкости упакованы гораздо плотнее, чем частицы газа.

Одно из важнейших свойств именно жидкости — ее *поверхностное натяжение* (это свойство не присуще ни газам, ни твердым веществам). На молекулу, находящуюся в жидкости, со всех сторон равномерно действуют межмолекулярные силы. Однако на *поверхности* жидкости баланс этих сил нарушается, и вследствие этого «поверхностные» молекулы оказываются под действием некоей результирующей силы, направленной внутрь жидкости. По этой причине поверхность жидкости оказывается в состоянии натяжения. Поверхностное натяжение — это минимальная сила, сдерживающая движение частиц жидкости в глубину жидкости и тем самым удерживающая поверхность жидкости от сокращения. Именно поверхностным натяжением объясняется «каплевидная» форма свободно падающих частиц жидкости.



Рис. 4.3. Свободно падающая капля воды.
Ее сферическая форма обусловлена поверхностным натяжением.

Наиболее известные представители жидких веществ. Выше отмечалось, что в жидком состоянии могут находиться соединения с металлическими, ионными и ковалентными связями (см. § 4.1). Если же рассматривать состояния веществ при *обычных* условиях (при «комнатных» температурах $\sim 20\text{--}30^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении), то жидкостями оказываются вещества с металлическими и ковалентными связями. Классический пример жидкости, образованной веществом с металлическим характером связей — ртуть (жидкий серебристо-белый металл, $t_{\text{пл}} = -40^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 357^\circ\text{C}$). Менее известен *галлий*, при температурах $<30^\circ\text{C}$ — твердый серебристо-белый металл с голубоватым оттенком; при температурах $>30^\circ\text{C}$ — жидкость ($t_{\text{пл}} = 29,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2403^\circ\text{C}$). Такими же «пограничными» свойствами обладает щелочной металл *цезий* ($t_{\text{пл}} = 28^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 668^\circ\text{C}$) — именно поэтому пары цезия широко используются для наполнения газовых лазеров, различных фотоэлементов и т.п.

Но, конечно же, *подавляющее число жидкостей образовано веществами с ковалентными связями.*

Безусловно, самая «знаменитая» жидкость — вода H_2O (фазовая диаграмма воды подробно рассмотрена в § 4.2). Из жидкостей, хорошо известных людям даже далеким от химии, назовем серную и азот-

ную кислоты, бензин (смесь легких фракций жидких углеводородов), ацетон и, конечно же, этиловый спирт (обычный «потребитель» чаще всего не знает такого названия, называя его просто «спирт»).

Жидкими являются, кроме спиртов, огромное число и других органических веществ — это и углеводороды, и альдегиды, и кетоны, и многие карбоновые кислоты.

Ангидриды ряда неорганических кислот — жидкости. Так, ангидрид азотистой кислоты N_2O_3 — темно-синяя жидкость, «замерзающая» (затвердевающая) при $-102\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{\text{кип}} = 3,5\text{ }^\circ\text{C}$). Ангидрид серной кислоты SO_3 — бесцветная жидкость ($t_{\text{пл}} = 16,8\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 44,8\text{ }^\circ\text{C}$); ангидрид хлорной кислоты Cl_2O_7 — бесцветная маслянистая жидкость ($t_{\text{пл}} = -90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 83\text{ }^\circ\text{C}$).

Напомним также еще одну очень известную жидкость; это — *бром*: тяжелая красновато-бурая жидкость с едким неприятным запахом (плотность $3,14\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = -8,2\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 58\text{ }^\circ\text{C}$).

Наконец, назовем еще несколько широко известных жидкостей: бензол, толуол, глицерин, анилин, хлорная кислота, четыреххлористый углерод, пероксид водорода, пиридин, пиррол.

§ 4.5. Кристаллические вещества

Выше уже было отмечено, что подавляющее число твердых веществ имеют кристаллическую структуру. В кристаллических веществах частицы, из которых построены кристаллы, размещены в пространстве в определенном порядке и образуют пространственную *кристаллическую решетку*. Обычно на рисунке частицы в кристаллической решетке соединяются *воображаемыми* линиями. Кристаллическая решетка построена из повторяющихся одинаковых структурных единиц, индивидуальных для каждого кристалла. Такая структурная единица называется *элементарной ячейкой*. Простейшая элементарная ячейка содержит восемь узлов в вершинах куба. Поскольку к каждой «вершине-узлу» примыкают восемь простейших ячеек, то на каждую простейшую ячейку приходится один атом. Однако элементарную ячейку можно построить и так, чтобы она содержала дополнительные узлы, расположенные внутри объема куба или на его гранях, — такие решетки называются сложными. *Всего существует 14 типов кристаллических решеток* (например, куба, призмы, октаэдра и т. д.).

В зависимости от характера частиц, образующих кристалл, и от типа химической связи между ними различают четыре класса кри-

сталлических решеток: *металлические, ионные, молекулярные и макромолекулярные* (последние иногда называют *атомными*). Кристаллы каждого из этих классов могут иметь любой из 14 типов кристаллической решетки. Рассмотрим кратко каждый из четырех классов кристаллических веществ.

1. Металлические структуры. Атомы в металлах упакованы максимально плотно и образуют простейшие кристаллические структуры, при этом атомы упрощенно рассматривают в виде шаров. Упаковать («уложить») шары так, чтобы они заполнили все пространство (чтобы между ними совсем не было промежутков) невозможно. Если же эти промежутки сведены к минимуму, говорят о *плотноупакованных структурах*. Известно три основных типа структуры металлов.

Наиболее плотная упаковка шаров достигается в случае *гексагональной плотной упаковки (ГПУ)* и *гранецентрированной кубической упаковки (ГКУ)* — в этих упаковках атомы металла (шары) занимают 74% всего объема.

Объемно центрированная кубическая упаковка (ОЦКУ) в отличие от первых двух не является плотноупакованной — атомы занимают в ней лишь 68% имеющегося объема.

Как возникают эти структуры, можно понять, рассмотрев гексагональный и квадратичный способы упаковки шаров. Представьте себе слой А из одинаковых шаров, плотно уложенных на плоской поверхности. В случае *гексагональной* упаковки каждый шар соприкасается с *шестью* другими. Между сферами имеются пустоты. Центры любых трех соседних шаров образуют *равносторонний* треугольник. Менее плотной оказывается *квадратная* упаковка, в которой центры *четырёх* соседних шаров образуют квадрат (рис. 4.4).

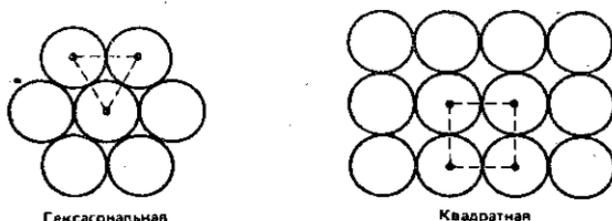


Рис. 4.4. Возможные типы упаковки шаров в одном слое

Теперь представим, что мы положили на слой А второй слой В, при этом гексагональные слои шаров можно плотно укладывать один на другой двумя способами так, что при этом как раз и образуется либо ГПУ, либо ГКУ. В случае ГПУ второй слой шаров укладывается на первый так, что *каждый шар верхнего слоя соприкасается с тремя*

шарами нижнего слоя (рис. 4.5, а). Шары третьего слоя располагаются точно над шарами первого, шары четвертого слоя — точно над шарами второго и т.д. Структуры ГПУ строятся из чередующихся слоев АВАВ АВ... Более сложную последовательность имеет ГКУ — при таком способе построения кристалла шары третьего слоя С располагаются над пустотами второго слоя В, и слой С таким образом отличается от слоя А. Когда на слой С укладывается четвертый слой шаров, то он оказывается таким же, как первый (рис. 4.5, б). Следовательно, последовательность слоев в ГКУ — АВСАВСАВС...

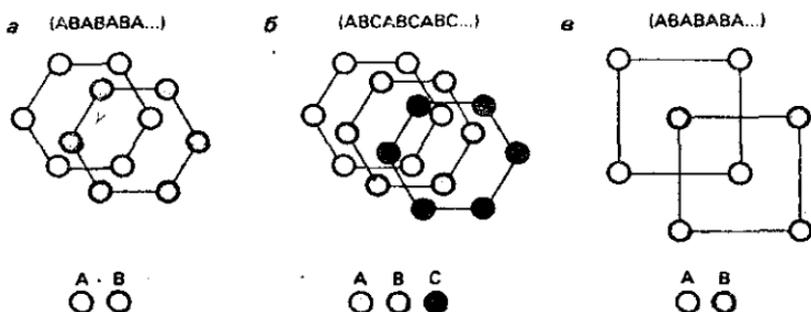


Рис. 4.5. Различные типы кристаллической упаковки металлов:
а — ГПУ; б — ГКУ; в — ОЦКУ.

ОЦКУ может быть построена единственным способом (рис. 4.6, в). Каждый шар в этом случае находится в центре куба, вершины которого заняты другими шарами — следовательно, каждый шар соприкасается с восемью другими шарами, или при этом принято говорить, что каждый атом имеет координационное число $n = 8$ (рис. 4.6, в).

В случаях ГПУ и ГКУ координационное число $n = 12$ (рис. 4.6, а и 4.6, б).

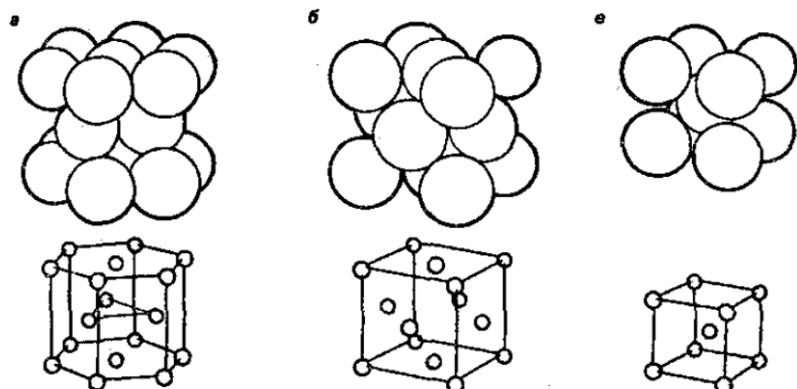


Рис. 4.6. Пространственное изображение трех типов металлической решетки:
а — ГПУ; б — ГКУ; в — ОЦКУ

Отметим, что высокие координационные числа в металлических кристаллах — следствие ненаправленного характера металлической связи (см. § 3.4).

Примеры металлов с различными типами кристаллических решеток приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Примеры металлов с различными типами кристаллических решеток

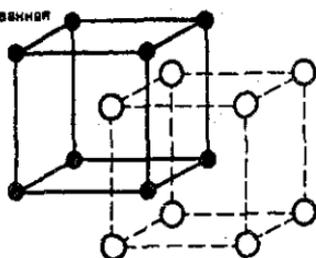
ГПУ	ГКУ	ОЦКУ
Магний	Кальций	Щелочные металлы
Кобальт	Алюминий	Барий
Цинк	Медь	Хром
Титан	Серебро	Железо

Особый характер металлической связи и описанные особенности металлических решеток обуславливают такие важнейшие свойства металлов, как высокие температуры плавления, ковкость, электропроводность, теплопроводность.

2. Ионные структуры. Если в узлах кристаллической решетки расположены ионы, то такая решетка называется ионной. Разноименные ионы, из которых состоят ионные кристаллы, удерживаются вместе электростатическими силами (см. § 3.3). Поэтому структура ионной кристаллической решетки должна обеспечивать их электрическую нейтральность. Каждому типу ионов в ионной решетке соответствует свое собственное координационное число. Так, в кристаллической решетке хлорида натрия каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и, следовательно, имеет координационное число 6. Аналогично каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ и также имеет координационное число 6. Поэтому считается, что кристаллическая решетка NaCl имеет координацию 6:6. Хлорид натрия имеет, следовательно, *гранецентрированную* кубическую упаковку хлорид-ионов (их радиус 0,181 нм), раздвинутую так, чтобы ионы натрия (радиус 0,098 нм) могли поместиться в имеющихся пустотах. Молекулы хлорида натрия и хлорида цезия во многом схожи, однако структура кристаллов CsCl уже иная, нежели структура NaCl . Поскольку ион цезия (радиус 0,165 нм) больше иона натрия, его окружает большее число хлорид-ионов. В этой структуре уже реализуется координация 8:8. Как ионы цезия, так и хлорид-ионы образуют простые кубические решетки, которые «вдвинуты» одна в другую (рис. 4.7), образуя ОЦКУ.

Рассмотренных примеров достаточно, чтобы понять, что формы пространственных решеток могут быть разнообразными и часто достаточно сложными (напомним, что *всего существует 14 типов кристаллических решеток*).

Объемноцентрированная
кубическая



● Катион (например, Cs^+)
○ Анион (например, Cl^-)

Рис. 4.7. Кристаллическая структура хлорида цезия

Вещества с ионными кристаллическими решетками обладают сравнительно высокой твердостью, они достаточно тугоплавки и малолетучи. Электрический ток проводят не только их расплавы, но и растворы, поскольку многие ионные соединения легко растворяются и затем диссоциируют в полярных жидкостях (например, в воде). Отметим характерное свойство ионных кристаллов, отличающее их от металлов. В отличие от последних ионные кристаллы являются хрупкими, поскольку даже небольшие сдвиги в кристаллической решетке приближают друг к другу одноименно заряженные ионы, отталкивание между которыми приводит к разрыву ионных связей и, как результат, к появлению трещин в кристалле или даже к его разрушению.

3. Молекулярные структуры. Молекулярные кристаллы составляют молекулы, связанные между собой слабыми межмолекулярными силами (ван-дер-ваальсовыми либо водородными связями). Например, лед состоит из молекул воды, удерживаемых в кристаллической решетке водородными связями (рис. 4.8).

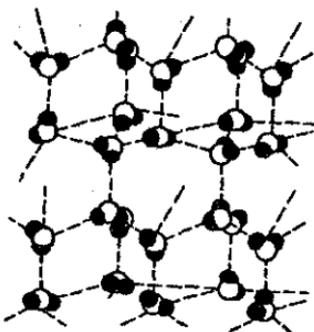


Рис. 4.8. Молекулярная структура льда

Каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя другими окружающими ее молекулами. Две из этих водородных связей обусловлены атомами водорода данной молекулы воды и еще две обусловлены атомами водорода окружающих молекул воды. Поэтому лед имеет тетраэдрическую структуру, напоминающую структуру ал-

маза (см. гл. 17), но, конечно же, принципиально другую. Водородная связь в структуре льда объясняет не только его высокую температуру плавления, но также его малую плотность. При плавлении водородные связи частично разрушаются, и молекулы воды получают возможность упаковываться плотнее — это объясняет характер поведения кривой *VT* на фазовой диаграмме воды (см. рис. 4.2).

В качестве другого примера молекулярных структур можно указать структуру кристаллов иода, существующего в виде молекулярных кристаллов вплоть до 30 °С. Узлы кристаллической решетки кристаллов иода заняты двухатомными молекулами иода I₂ (рис. 4.9). Хлор и бром образуют подобные структуры при более низких температурах. Такую же структуру имеет твердый диоксид углерода («сухой лед»). Молекулярную структуру имеет еще ряд неорганических соединений (например, твердый аммиак), а также большинство органических соединений (например, твердые C₄H₄ и C₆H₆, фенол, нафталин, белки и т.д.).

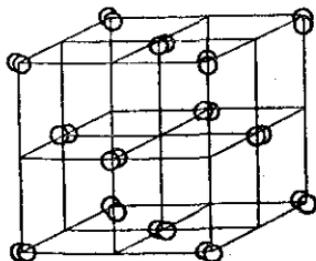


Рис. 4.9. Кристаллическая структура иода

4. Макромолекулярные (атомные) структуры. В отличие от ионных и металлических кристаллов, которые состоят из ионов, а также в отличие от молекулярных кристаллов, которые состоят из молекул, *макромолекулярные* кристаллы имеют решетку, построенную из атомов. Именно поэтому такие кристаллы называют еще *атомными*. Макромолекулярные кристаллы, в свою очередь, можно подразделить на три типа: каркасные структуры, цепочечные структуры и слоистые структуры.

Каркасную структуру, например, имеет алмаз (аллотропная форма углерода) — одно из самых твердых веществ. Атом углерода может образовывать четыре одинарные ковалентные связи, направленные к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого располагается атом углерода (т.е. осуществляется *sp³-гибридизация*). Таким образом, с этим центральным атомом могут быть связаны четыре других атома углерода. Каждый из них обладает еще тремя неспаренными электронами, которые могут образовывать связь с тремя атома-

ми углерода, и т.д. Таким образом строится трехмерная решетка, составленная исключительно из атомов углерода (см. § 17.1 и рис. 17.1). Все связи одинаковы, как и углы, образующиеся между атомами.

Чтобы разрушить кристаллы с атомно-ковалентной решеткой, подобной алмазу, необходимо разрушить множество прочных ковалентных связей. Энергии ковалентных связей составляют величины порядка сотен кДж/моль, поэтому такие кристаллы являются твердыми веществами с высокими температурами плавления. Так, температура плавления алмаза составляет $\sim 3500^\circ\text{C}$.

Слоистые структуры. Кристаллы с такой структурой можно рассматривать как двумерные макромолекулы. Слоистые структуры характеризуются ковалентными связями внутри каждого слоя и слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями. Классическим примером вещества со слоистой структурой является графит — другая аллотропная форма углерода. В пределах каждого слоя каждый атом углерода образует три sp^2 -гибридных орбитали для образования связей с тремя другими атомами углерода; при этом образуется плоская «сетка из шестиугольников», в которых длина связи $l_{\text{C-C}} = 0,142$ нм. Четвертый валентный электрон каждого из атомов углерода в sp^2 -состоянии не локализован — в результате эти электроны способствуют слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям между слоями шестиугольников, образуя связи, «похожие на металлические». Подвижность четвертого нелокализованного электрона ограничена близким соседством с плоскостью шестиугольников — расстояние между слоями $l = 0,335$ нм (рис. 4.10).

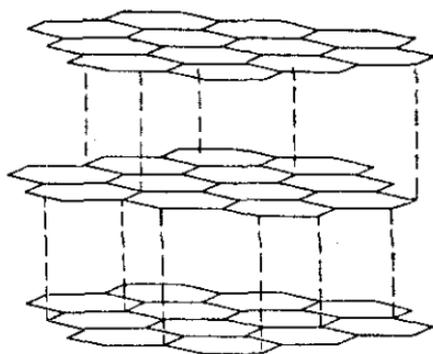


Рис. 4.10. Кристаллическая структура графита

Поскольку плоскости в графите соединяются только ван-дер-ваальсовыми силами, их легко заставить скользить относительно друг друга, если приложить даже небольшое усилие. Этим объясняется, например, «пишущее» свойства графита.

В отличие от алмаза, графит хорошо проводит электричество: под влиянием электрического поля нелокализованные электроны легко могут перемещаться вдоль плоскости шестиугольников; наоборот — в перпендикулярном направлении графит практически не проводит электрический ток.

Цепочечные структуры. Некоторые вещества образуют структуры, похожие на цепочки. В качестве примера можно привести оксид серы (VI), кристаллизующийся в виде тонких блестящих игл $(\text{SO}_3)_n$. Цепочечную структуру имеют многие аморфные вещества, например, полимеры (см. гл. 36). Некоторые силикатные материалы также имеют полимерную цепочечную структуру, примером таких силикатов является *асбест*.

Наиболее известные представители кристаллических веществ. Кристаллические вещества, как уже отмечалось выше, образуют почти все вещества с металлическими или ионными связями, а также многие вещества с ковалентными связями. В первую очередь, это — практически все металлы, оксиды и гидроксиды металлов, а также соли. Кристаллическую структуру имеют многие органические вещества. Достаточно назвать моносахариды (глюкоза, фруктоза), дисахариды (сахароза), аминокислоты, бензойную кислоту и т.д.

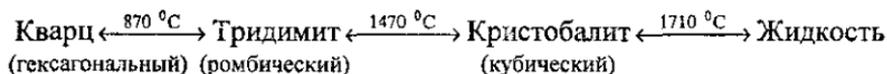
§ 4.6. Различные формы существования веществ

Выше отмечалось, что существует 14 типов кристаллических решеток. Разнообразие решеток приводит к тому, что атомы одного и того же химического элемента могут образовывать совершенно различные по своим физическим свойствам кристаллические структуры. Например, железо при температуре выше 991°C образует плотнейшую гранцентрированную кубическую упаковку (γ -железо), а при более низких температурах образует объемно центрированную кубическую упаковку (α -железо). Лед может существовать в пяти различных модификациях, также в пяти модификациях существует NH_4NO_3 , кристаллическая сера может быть в двух полиморфных фазах: в виде моноклинной и ромбической серы и т.д.

Способность какого-либо соединения пребывать в различных кристаллических формах, обладающих различными физическими свойствами, называется полиморфизмом.

В качестве примера полиморфного превращения приведем кремнезем. При обычных условиях кремнезем имеет каркасную ковалентную структуру (см. § 4.5 и § 17.6) и существует в виде кварца,

имеющего гексагональную структуру. При высоких температурах кристаллическая структура кварца переходит в ромбическую, а затем в кубическую формы:



Температура, при которой одна форма вещества переходит в другую, называется температурой перехода.

Если элемент способен образовывать *простые* вещества в различных формах, то говорят, что этот элемент проявляет *аллотропию*. Различные формы одного и того же элемента называются *аллотропами*. Аллотропы существуют приблизительно у половины всех элементов. Так, углерод существует в виде *алмаза*, *графита*, *карбина* и *фуллере-на*. (см. § 17.2). Сера существует в двух кристаллических формах — *ромбической* или *моноклинной* — в зависимости от температуры (см. § 15.1). Твердая сера может быть еще и в третьей аллотропной форме — как *пластическая* аморфная сера. Эта форма серы неустойчива. Она состоит из длинных цепочек атомов серы, которые уже при комнатной температуре разрушаются и снова образуют молекулы S_8 , кристаллизующиеся в ромбическую решетку. Фосфор может существовать в трех основных аллотропных формах (см. § 16.1). Кислород, как хорошо известно, существует при обычных условиях в виде двух аллотропов — собственно кислорода O_2 и озона O_3 .

Таким образом, можно отметить, что состояния некоторых веществ трудно отнести к одной из трех рассмотренных выше «классических» агрегатных форм. Так, свойства *плазмы* настолько существенно отличаются от свойств газов, что ее рассматривают как *четвертое состояние вещества*. Кроме того, особыми свойствами обладают, например, *стекла* или *жидкие кристаллы*.

§ 4.7. Жидкие кристаллы

Известно, что подавляющее большинство кристаллических веществ плавится при определенной температуре, которая остается постоянной до тех пор, пока не расплавится весь кристалл. Известен, однако, и другой класс кристаллических веществ, которые при определенной свойственной им *температуре перехода* образуют мутную жидкую фазу, и уже после этого окончательно плавятся, давая прозрачные жидкости. Мутную жидкую фазу сближает с обычными жидкостями ее текучесть и наличие поверхностного натяжения, а с

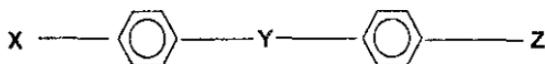
кристаллами — некоторые оптические свойства, обусловленные частично упорядоченным расположением ее молекул. Именно эти особенности и передает термин *жидкие кристаллы* (ЖК).

Во многих кристаллах скорость света и, следовательно, показатель преломления, одинаковы во всех направлениях. Такие кристаллы называются *изотропными*. Существуют и другие кристаллы (например, исландский шпат CaCO_3), которые *анизотропны* — скорость прохождения света в разных направлениях таких кристаллов неодинакова. Такие кристаллы обладают свойством *двойного лучепреломления* — если смотреть через такой кристалл на предмет, то видится его двойное изображение.

Все ЖК анизотропны. Область существования ЖК ограничена двумя температурами: *плавления и просветления*.

Кристалл $\xleftarrow{t_{пл}}$ Жидкий кристалл $\xleftarrow{t_{просвет}}$ Изотропная жидкость

Все жидкие кристаллы — органические соединения; они имеют длинные молекулы с полярной группой на конце, например, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ и чаще всего включают фрагменты с одним или несколькими бензольными кольцами. Большое число жидких кристаллов может быть изображено общей формулой:



где Y обычно $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CONH}-$. Концевыми группами X и Z могут быть алкильные группировки, галогены, циано-, нитро-, аминогруппы и др.

Своеобразная структура ЖК, обеспечивающая сочетание упорядоченности в расположении молекул одновременно с их высокой подвижностью, определяет широкие области их *практического использования*. Направление ориентации молекул ЖК легко меняется под действием различных внешних факторов: температуры, механических напряжений, напряженности электрических и магнитных полей. В свою очередь, изменение ориентации молекул вызывает изменение оптических, электрических и других свойств ЖК, т.е. создает возможность *управления* этими свойствами посредством сравнительно слабых внешних воздействий, а также позволяет регистрировать указанные воздействия.

Электрооптические свойства одних ЖК широко используют в системах обработки и отображения информации, в буквенно-цифровых индикаторах (*электронные часы, микрокалькуляторы, дисплеи* и т.п.).

Спиральная структура других ЖК определяет их высокую оптическую активность. При изменении температуры, состава среды и т.п. изменяется «шаг спирали», что сопровождается изменением оптических свойств, в частности цвета. Это позволяет, например, измерять температуру тела по изменению цвета ЖК, контактирующего с поверхностью тела.

Жидкие кристаллы открыты более ста лет назад (1888 г.); число описанных ЖК превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается.

§ 4.7. Задачи с решениями

Задача 20. При каком молярном соотношении оксида серы (IV) и аргона получается смесь, которая в два раза тяжелее воздуха?

Решение. Средняя молярная масса смеси в два раза больше средней молярной массы воздуха: $M_{\text{cp}}(\text{SO}_2, \text{Ar}) = 2 \cdot 29 = 58$ г/моль. Пусть в смеси содержится x моль SO_2 и y моль Ar . Тогда, пользуясь определением средней молярной массы, можно записать соотношение

$$M_{\text{cp}} = (64x + 40y) / (x + y) = 58,$$

откуда $x = 3y$.

Мы видим, что средняя молярная масса газовой смеси зависит от относительного, а не абсолютного количества компонентов смеси, т.е. не от x и y по отдельности, а только от их отношения.

Ответ. $v(\text{SO}_2) : v(\text{Ar}) = 3:1$.

Задача 21. Плотность смеси кислорода и озона по водороду равна 17. Определите массовую, объемную и мольную доли кислорода в смеси.

Решение. Средняя молярная масса смеси равна $17 \cdot 2 = 34$ г/моль. Пусть в смеси содержится x моль O_2 и y моль O_3 . Тогда, пользуясь определением средней молярной массы, можно записать соотношение

$$M_{\text{cp}} = (32x + 48y) / (x + y) = 34,$$

откуда $x = 7y$. Мольная доля кислорода в смеси равна $x/(x + y) = 0,875$, или 87,5%.

По закону Авогадро, объем газа прямо пропорционален его количеству, причем коэффициент пропорциональности одинаков для всех газов и зависит только от температуры и давления, поэтому объемная доля газа в смеси всегда равна его мольной доле.

Найдем теперь массовую долю кислорода. $m(\text{O}_2) = 32x = 32 \cdot 7y = 224y$, $m(\text{O}_3) = 48y$, $m(\text{смеси}) = 224y + 48y = 272y$. Массовая доля кислорода равна: $\omega(\text{O}_2) = 224y / 272y = 0,824$, или 82,4%.

Мы видим, что молярная, объемная и массовая доли вещества в смеси не зависят от общего количества смеси (т.е., от $x+y$). Поэтому для расчетов часто выбирают любое удобное количество смеси, например 1 моль, или 100 л, или 100 г и т.д.

Ответ. Молярная и объемная доли O_2 — 87,5%, массовая доля O_2 — 82,4%.

Задача 22. Найдите плотность по азоту воздуха, имеющего следующий объемный состав: 20,0% O_2 , 79,0% N_2 , 1,0% Ar.

Решение. Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси можно выражать не только через моли, но и через объемы:

$$M_{\text{cp}} = (M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2 + M_3 \cdot V_3) / (V_1 + V_2 + V_3).$$

Возьмем 100 л смеси, тогда $V(\text{O}_2) = 20$ л, $V(\text{N}_2) = 79$ л, $V(\text{Ar}) = 1$ л. Подставляя эти значения в формулу, получим: $M_{\text{cp}} = (32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1) / (20 + 79 + 1) = 28,9$ г/моль. Плотность по азоту получается делением средней молярной массы на молярную массу азота: $D_{\text{N}_2} = 28,9 / 28 = 1,03$.

Ответ. $D_{\text{N}_2}(\text{возд}) = 1,03$.

Задача 23. Имеется смесь азота и углекислого газа. При добавлении какого газа к этой смеси ее плотность: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера в каждом случае.

Решение. В данном случае мы не можем точно рассчитать среднюю молярную массу, поскольку мы не знаем относительные количества веществ. Однако, существует простая математическая теорема, согласно которой при любом содержании компонентов средняя молярная масса всегда больше наименьшей молярной массы из всех компонентов смеси и меньше наибольшей молярной массы:

$$M_{\text{min}} < M_{\text{cp}} < M_{\text{max}}$$

В применении к данной задаче это означает, что

$$28 < M_{\text{cp}} < 44.$$

Для того, чтобы плотность смеси увеличилась, надо добавить газ с молярной массой, большей, чем M_{cp} . Для этого достаточно, чтобы $M > 44$ г/моль, например, C_4H_{10} ($M = 58$) и Kr ($M = 84$).

Аналогично, для того, чтобы плотность смеси уменьшилась, надо добавить газ с молярной массой, меньшей, чем $M_{\text{ср}}$. Для этого достаточно, чтобы $M < 28$ г/моль, например, CH_4 ($M = 16$) и He ($M = 4$).

Ответ. а) C_4H_{10} , Kr ; б) CH_4 , He .

Задача 24. Какой из галогеноводородов находится в смеси с азотом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и температуре 70°C плотность смеси равна $0,8859$ г/л?

Решение. По плотности смеси можно найти среднюю молярную массу:

$$M_{\text{ср}} = \rho RT / P = 0,8859 \cdot 8,31 \cdot 343 / 101,3 = 24,9 \text{ г/моль.}$$

Один из двух газов имеет молярную массу большую, чем $M_{\text{ср}}$, — это азот; следовательно, второй газ должен иметь молярную массу меньше, чем $M_{\text{ср}}$:

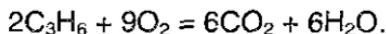
$$M(\text{HHal}) < 24,9 \text{ г/моль.}$$

Этому условию удовлетворяет только фтороводород: $M(\text{HF}) = 20$ г/моль.

Ответ. HF.

Задача 25. Какой объем воздуха расходуется для полного сжигания смеси циклопропана и пропена объемом 6 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Решение. Циклопропан и пропен — изомеры (общая формула C_3H_6), поэтому количество кислорода, необходимого для полного сжигания смеси, определяется только общим количеством углеводородов и не зависит от индивидуального содержания каждого из них в смеси. Общее уравнение реакций сгорания:



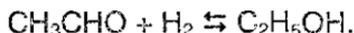
Согласно уравнению, количество O_2 в $9/2$ раз превосходит количество C_3H_6 , поэтому по закону Авогадро для сжигания 6 л C_3H_6 требуется в $4,5$ раза больше O_2 , т.е. 27 л. Поскольку объемная доля O_2 в воздухе равна 20% , то необходимый объем воздуха равен $27/0,2 = 135$ л.

Ответ. 135 л воздуха.

Задача 26. Пары этанола смешали с водородом в молярном отношении $1:2$ при давлении 300 кПа и температуре 400°C в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза этанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 20% . Определите объемную долю паров

этанала в реакционной смеси и процент превращения уксусного альдегида в этанол.

Решение. При гидрировании этанала образуется этанол:



Пусть в исходной смеси содержалось x моль этанала, $v(\text{CH}_3\text{CHO}) = x$, тогда, по условию, $v(\text{H}_2) = 2x$. Общее число молей газов равно $v_1 = 3x$.

Реакция этанала с водородом обратима. Пусть в эту реакцию вступает y моль CH_3CHO , тогда водорода расходуется также y моль, и образуется y моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В конечной смеси содержатся: $v(\text{CH}_3\text{CHO}) = x - y$, $v(\text{H}_2) = 2x - y$, $v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y$. Общее число молей газов равно $v_2 = (x - y) + (2x - y) + y = 3x - y$.

По условию, давление в конечной смеси уменьшилось на 20% по сравнению с исходным. Поскольку температура в процессе реакции не изменяется, и объем реактора постоянен, то уменьшение давления вызвано только уменьшением числа молей газов. Таким образом, $v_2 = 0,8 \cdot v_1$, или $3x - y = 0,8 \cdot 3x$, то есть $y = 0,6x$.

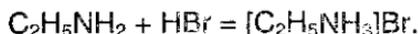
По закону Авогадро, объемная доля газа равна его мольной доле, поэтому объемная доля паров этанола равна: $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y / (3x - y) = 0,25$, или 25%.

Процент превращения уксусного альдегида в этанол (т.е., практический выход этанола) равен $y/x = 0,6$, или 60%.

Ответ. 25% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, процент превращения CH_3CHO — 60%.

Задача 27. К 30 л смеси, состоящей из аргона и этиламина, добавили 20 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 1,814. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

Решение. Пусть в исходной смеси содержалось x л Ar и y л $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, тогда $x + y = 30$. При добавлении бромоводорода происходит его реакция с этиламином, и образуется твердое вещество — бромид этиламмония, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{Br}$.



Средняя молярная масса оставшейся газовой смеси равна $1,814 \cdot 29 = 52,6$ г/моль. Это означает, что в газовой смеси находятся Ar и HBr (если бы в смеси остались Ar и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, то $40 < M_{\text{cp}} < 45$). $V(\text{Ar}) = x$, $V(\text{HBr}) = 20 - y$.

$$M_{\text{cp}} = (40x + 81 \cdot (20 - y)) / (x + 20 - y) = 52,6.$$

$$V = x + y = 30.$$

Решая систему, находим: $x = 18$, $y = 12$. Объемные доли равны:

$$\alpha(\text{Ar}) = 18/30 \cdot 100\% = 60\%.$$

$$\alpha(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 12/30 \cdot 100\% = 40\%.$$

Ответ. 60% Ar, 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

§ 4.8. Задачи для самостоятельного решения

113. Какой воздух легче: сухой или влажный?

114. Напишите формулы четырех газов с резким запахом и двух газов, имеющих цвет.

115. Какое простое газообразное вещество будет легче первого члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена гомологического ряда ацетиленовых углеводородов?

116. Имеется два сосуда, заполненных смесями газов: а) H_2 и Cl_2 ; б) H_2 и O_2 . Как изменится давление в сосудах при пропускании через эти смеси электрической искры?

117. В сосуде объемом 40 л находится 77 г углекислого газа под давлением 106,6 кПа. Найдите температуру газа.

118. Какой объем займут 20 г азота при 0°C и давлении 202 кПа?

119. Плотность некоторого газа по ацетилену равна 2,23. Чему равна плотность этого газа по водороду?

120. Смешали равные объемы метана, оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Полученную смесь объемом 3 л пропустили через склянку с водным раствором щелочи. Чему будет равен объем газа, измеренный при тех же условиях, на выходе из склянки?

121. Какой объем занимают при нормальных условиях а) 5 г кислорода, б) 0,3 моль оксида серы (IV), в) смесь, состоящая из 0,3 моль N_2 и 11 г CO_2 ?

122. При дегидрировании пентана объемом 30 л выделилось 90 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при 150°C и 101 кПа.

123. При каком молярном соотношении оксидов углерода получается смесь, которая в 2 раза тяжелее неона?

124. Вычислите среднюю молярную массу смеси, состоящей из 30% (по объему) сероводорода и 70% азота.

125. Найдите плотность по водороду генераторного газа, имеющего следующий объемный состав: 25% CO, 70% N₂, 5% CO₂.

126. При добавлении какого газа к смеси равных объемов ацетилена и бутина-2 плотность ее по воздуху не изменится? Ответ подтвердите расчетами.

127. Вычислите объем фтороводорода, который надо добавить к 3,36 л криптона для того, чтобы средняя молярная масса полученной газовой смеси стала равной 60 г/моль.

128. Чему равна относительная плотность по неону а) аргона, б) газа, плотность которого при нормальных условиях равна 1,429 г/л, в) смеси NH₃ и CH₄, в которой на 1 атом углерода приходится 6 атомов водорода?

129. При добавлении какого газа к смеси равных объемов метана и углекислого газа плотность ее по водороду: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера в каждом случае.

130. Подъемная сила какого газа в 2,25 раза меньше подъемной силы водорода (на воздухе)? Ответ подтвердите расчетом.

131. Имеется смесь аммиака и кислорода. При добавлении какого газа к этой смеси ее плотность: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера в каждом случае.

132. Какова масса 1 л смеси газов, состоящей из оксида углерода (II) и оксида углерода (IV), если содержание первого газа составляет 35% по объему?

133. Плотность смеси озона и кислорода по водороду равна 18. Найдите объемные доли газов в этой смеси.

134. 1 л смеси угарного газа и углекислого газа при нормальных условиях имеет массу 1,43 г. Определите состав смеси в объемных долях.

135. Плотность смеси оксидов углерода (II) и (IV) равна плотности кислорода. Определите массовую, объемную и молярную доли оксида углерода (II) в смеси.

136. Смесь 3 л пропена, 2 л ацетилена и 15 л водорода пропустили над платиновым катализатором, гидрирование прошло количественно. Вычислите плотность по воздуху новой газовой смеси.

137. Какой объем кислорода будет израсходован на сжигание 1000 л газовой смеси, содержащей метан (объемная доля 75%), этан (объемная доля 15%) и этилен?

138. К 250 мл смеси NO и NO₂ добавили 100 мл O₂. После реакции общий объем смеси составил 300 мл. Определите состав исходной смеси в объемных и массовых долях.

139. Какой объем иодоводорода, измеренный при температуре 75 °С и давлении 98,8 кПа следует растворить в 450 г воды для получения раствора, содержащего 10% иодоводорода?

140. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 3,36 л смеси двух газов (н.у.). Рассчитайте массу каждого газа.

141. Чему равна объемная доля кислорода в газовой смеси, полученной прокаливанием нитрата алюминия?

142. В смеси сульфита кальция и гидрокарбоната кальция число атомов кальция в 6 раз больше числа атомов серы. Вычислите плотность по воздуху газовой смеси, образующейся при обработке этой смеси избытком разбавленного раствора серной кислоты.

143. Какой из оксидов углерода находится в смеси с кислородом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и 50 °С плотность смеси равна 1,129 г/л?

144. Смесь метана с азотом и смесь ацетилена с кислородом имеют при одинаковых условиях равную плотность. Вычислите область допустимых значений для объемной доли метана в первой смеси.

145. Рассчитайте объем и радиус атома кальция, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара. Плотность кальция равна 1,55 г/см³. Объем шаров составляет 74% от общего объема.

146. Кристаллы металлической меди имеют гранецентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой находятся 4 атома меди. С помощью рентгеновской дифракции установлено, что длина ребра этой элементарной ячейки составляет 0,361 нм. Плотность меди равна 8,920 г/см³, ее относительная атомная масса равна 63,54. На основании этих данных рассчитайте число Авогадро.

147. Для оценки среднего расстояния d между молекулами или атомами в веществе можно использовать простую модель, согласно

которой каждая молекула (атом) движется внутри куба с ребром d . Найдите значения d при нормальных условиях для: а) идеального газа; б) воды; в) титана. Необходимые для расчетов значения плотности веществ возьмите из справочной литературы.

148. Плотность газообразного гелия равна 0,17847 г/л при нормальных условиях (температура 273,15 К, давление 101,33 кПа). Вычислите молярные объемы гелия и идеального газа при нормальных условиях. (Универсальная газовая постоянная $R=8,3144$ Дж/(моль·К)). Различие между реальным и идеальным молярными объемами гелия вызвано тем, что в модели идеального газа частицы считаются точками, а атомы гелия имеют конечный размер (межатомным взаимодействием в гелии можно пренебречь). Исходя из этого различия, оцените объем и радиус атомов гелия, считая, что они имеют шарообразную форму (постоянная Авогадро $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

149. Объем смеси CO и O₂ равен 200 мл (н.у.). После сгорания всего CO и приведения газа к н.у. объем смеси уменьшился до 150 мл. Во сколько раз уменьшится объем газовой смеси после пропускания ее через 50 г 2%-ного раствора KOH?

150. Смесь бутена-2 и водорода (плотность по водороду 6,4) пропустили над платиновым катализатором, при этом реакция прошла с выходом 60%. Во сколько раз уменьшился объем газовой смеси?

151. Смесь газов с плотностью 11 по гелию пропустили через раствор щелочи, при этом объем смеси уменьшился в 3 раза, а плотность не изменилась. Установите возможный качественный и количественный состав исходной смеси.

152. Смесь метана, этилена и метиламина пропустили через 5%-ный раствор серной кислоты при 0 °С, при этом плотность газовой смеси по водороду составила 11. Такую же смесь соединили с двойным объема водорода и нагрели над никелевым катализатором. После завершения реакции плотность газовой смеси по гелию оказалась равной 2,8. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

153. Оксид углерода (II) смешали с водородом в молярном отношении 1:4 при давлении 10 МПа и температуре 327 °С в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза метанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 10%. Определите объемную долю паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

154. Плотность по пропану газовой смеси, состоящей из этилена и паров воды, до пропускания через контактный аппарат для синтеза этанола была равна 0,5, а после пропускания стала равна 0,6. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения этилена в этанол.

155. Смесь аммиака и водорода пропустили над раскаленным оксидом меди (II), при этом масса трубки с оксидом меди (II) уменьшилась на 0,16 г, затем смесь пропустили над фосфорным ангидридом, получив на выходе 22,4 мл газа (н.у.). Определите плотность исходной газовой смеси по воздуху.

156. 50 мл смеси оксида углерода (II) и метана были взорваны с 60 мл кислорода. После взрыва и приведения газов к исходным условиям объем их оказался равным 70 мл. Определите содержание оксида углерода (II) в исходной смеси (в % по объему).

157. Смесь формальдегида и водорода имеет плотность по гелию 2,6. После пропускания этой смеси над нагретым катализатором и охлаждения газовой смеси ее плотность по гелию составила 1,2. Рассчитайте выход продукта реакции.

158. Смесь бутана, ацетилена и этана, имеющая плотность по водороду 18, была пропущена через склянку с бромной водой, после чего ее плотность по водороду составила 19,7. Определите массовые доли газов в исходной смеси.

159. Смесь аммиака и метиламина, в которой на 1 атом азота приходится 4 атома водорода, поместили в реактор с 9-кратным объемом кислорода. Герметически закрытый реактор нагрели, после полного завершения реакции горения реактор охладил до первоначальной температуры. Как изменилось давление в реакторе?

160. Смесь бутана, бутена и водорода (плотность смеси по водороду 12) пропущена через склянку с 5%-ным раствором перманганата калия. После этого плотность смеси по водороду составила 8. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

161. К 30 л смеси, состоящей из этана и аммиака, добавили 10 л хлороводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 0,945. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

162. Смесь уксусного альдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,475 пропустили над нагретым никелевым

катализатором. Реакция прошла с выходом 47,5%. Вычислите плотность по водороду газовой смеси на выходе из реактора.

163. При пропускании смеси метана, этилена и пропана через бромную воду ее плотность по водороду стала равной 15. К этой же смеси газов добавили равный объем водорода и нагрели над никелевым катализатором. После завершения реакции плотность по водороду газовой смеси составила 10,33. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

164. Образец смеси карбоната и гидрокарбоната аммония поместили в замкнутый сосуд, нагрели до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при этой температуре измерили давление P_1 . Другой образец смеси той же массы обработали газообразным аммиаком, полученный продукт поместили в сосуд того же объема и также нагрели до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление P_2 , измеренное в этом случае, оказалось в 1,2 раза больше, чем P_1 . Определите массовые доли солей в исходной смеси.

165. Смесь 1,2-дибромпропана, гексана, стирола и пентена-1 имеет в парах плотность по воздуху 3,983. После обработки исходной смеси избытком цинка при нагревании плотность паров по воздуху при тех же условиях снижается до 2,603. После обработки исходной смеси избытком брома без нагревания, освещения и в отсутствие катализаторов плотность паров по воздуху возрастает до 6,741. Вычислите объемные доли веществ в парах исходной смеси.

166. Даны результаты двух опытов по определению молярных масс газов: 1) 0,25 г оксида азота, содержащего 30,4% азота по массе, занимают объем 80,3 мл при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 740 мм ртутного столба; 2) 1,00 г оксида серы, содержащего 40% серы по массе, при нагревании в кварцевой ампуле объемом 20 мл создает давление 37,9 атм при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найдите молярные массы обоих газов при описанных условиях. Из каких молекул состоят эти газы в условиях экспериментов?

Глава 5.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 5.1. Энергетика химических превращений

Химическая реакция заключается в разрыве одних и образовании других связей, поэтому она сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

Энергией (E) называется мера взаимодействия и движения материальных систем.

Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем.

Тип системы	Обмен энергией	Обмен веществом
изолированная	нет	нет
закрытая	есть	нет
открытая	есть	есть

Полная энергия системы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии системы как целого и ее внутренней энергии U .

Внутренняя энергия U — это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Можно с достаточной точностью определить изменение внутренней энергии (ΔU) системы при переходе ее из одного состояния в другое по количеству энергии, принимаемой системой из окружающей среды или отдаваемой ею.

Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*. Различают следующие виды процессов: *изотермические* ($T = const$), *изобарные* ($P = const$) и *изохорные* ($V = const$).

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (на-

пример, в автоклаве), т.е. являются соответственно *изобарными* или *изохорными* процессами.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют *работой*, неупорядоченную форму — *теплотой*.

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы против внешних сил A :

$$Q = \Delta U + A \quad (5.1)$$

Уравнение (5.1) выражает закон сохранения энергии, т.е. означает, что сумма изменения внутренней энергии и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т.е. его внутренняя энергия U возрастает, а во-вторых, расширяется, т.е. производит работу подъема поршня A .

Закон сохранения энергии в форме (5.1) называют *первым законом термодинамики*.

Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления. Для изобарных процессов она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе ее из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (5.2)$$

Подставив значение A из (5.2) в (5.1), получим выражение теплового эффекта Q_p для *изобарного* процесса в виде

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad (5.3)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (5.4)$$

Давно общепринято обозначение $U + pV = H$, где величину H называют *энтальпией*, приращение которой (ΔH) равно теплоте, полученной системой в *изобарном* процессе.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5.4')$$

При *изохорном* процессе изменение объема не происходит и в соответствии с (5.2) работа расширения $A = 0$. Тогда из первого закона термодинамики (5.1) следует

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5.5)$$

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе или *внутренней энергии* U , или *энтальпии* H .

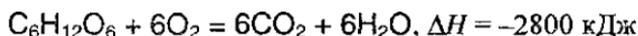
Термохимические расчеты. Подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому энергетический эффект реакции оценивают именно изменением энтальпии или тепловым эффектом реакции.

Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие этой реакции изменение энтальпии ΔH или тепловой эффект Q_p , называется *термохимическим*.

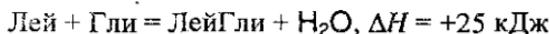
Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q_p > 0$), называются экзотермическими.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту Q_p извне ($Q_p < 0$) называются эндотермическими.

Окисление глюкозы кислородом происходит с выделением большого количества теплоты ($Q_p = 2800$ кДж/моль)¹, т.е. этот процесс — экзотермический. Соответствующее термохимическое уравнение запишется в виде



Реакция образования лейцинглицина (ЛейГли) из аминокислот лейцина (Лей) и глицина (Гли) сопровождается поглощением теплоты ($Q_p = -25$ кДж/моль), т.е. этот процесс — эндотермический. Термохимическое уравнение имеет вид:



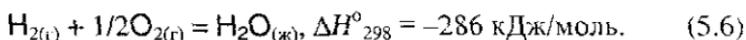
Эта реакция является одним из этапов синтеза белка в организме.

Для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. Стандартные условия — это давление 10^5 Па (100 кПа, или 1 бар) и произвольная температура. Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH° . Большинство справочных данных по тепловым эффектам приводят при температуре 25°C , или 298 К.

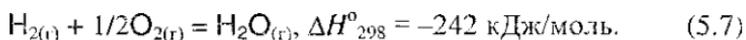
¹ В термохимии тепловые эффекты обычно выражают в Джоулях (Дж, кДж) или в калориях (кал, ккал), где $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

В термохимических уравнениях указывают также *фазовое состояние* и *аллотропную модификацию* реагентов и образующихся веществ: г — газовое, ж — жидкое, т — твердое; $S_{\text{(ромб)}}$, $S_{\text{(монокл)}}$, $C_{\text{(графит)}}$, $C_{\text{(алмаз)}}$ и т.д. Следует особо подчеркнуть, что стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении не только показывают соотношение между реагентами и продуктами реакции, но отражают реальные количества веществ (в молях или киломолях). Именно поэтому стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть и дробными.

Так, термохимическое уравнение реакции образования одного моля жидкой воды имеет вид:

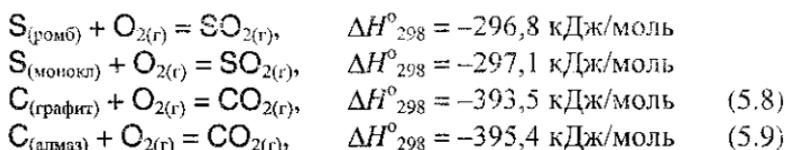


Энтальпия образования газообразной воды при тех же условиях уже иная:



Отсюда ясно, что теплоты образования индивидуального вещества в его различных агрегатных состояниях будут различными.

Не так значительно, но отличаются и теплоты образования одного и того же вещества в одном и том же фазовом состоянии, но полученного из различных аллотропных форм простого вещества, например:



Становится очевидным, что приведенное выше определение стандартных условий должно быть дополнено. *Стандартное состояние вещества* — это наиболее устойчивое его состояния при стандартных условиях. Например, это — графит у углерода, ромбическая сера, белый фосфор, O_2 (а не озон!) у кислорода, а также хлор газообразный (но не жидкий или твердый!) и, наоборот, бром жидкий (но не газообразный или твердый) и т.п. Стандартное состояние может быть отнесено к любой температуре.

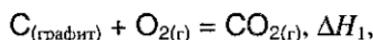
Стандартной энтальпией образования (ΔH°) соединения называется количество теплоты (Q_p), которое выделяется ($-\Delta H^{\circ} = Q_p$) или поглощается ($\Delta H^{\circ} = -Q_p$) при образовании одного моля соединения из простых веществ при стандартных условиях.

Согласно определению, *теплота (энтальпия) образования простых веществ при стандартных условиях равна нулю.*

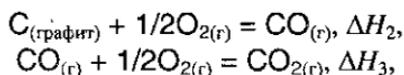
Закон Гесса. В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный Г.И. Гессом (1841): *тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.*

Очевидно, что закон Гесса является одним из следствий первого начала. Закон Гесса имеет большое практическое значение, т.к. позволяет рассчитывать теплоты химических реакций, которые не могут быть определены экспериментально, или же если это определение сопряжено с большими трудностями. Обычно с этой целью решают систему термохимических уравнений.

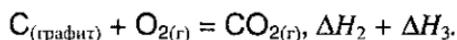
Так, образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно рассматривать или как непосредственный результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



или суммарно



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания CO равны:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Из приведенных рассуждений следует, что если известны общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух ее промежуточных стадий, то можно вычислить тепловой эффект (x) второй промежуточной стадии, т.е., если

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\Delta H_2 = x),$$

то $x = \Delta H_1 - \Delta H_3$.

Энтальпии образования многих соединений известны с большой точностью. Значения стандартных энтальпий образования многих веществ при стандартных условиях приведены в табл. 5.1. Пользуясь

данными этой таблицы, можно на основании закона Гесса рассчитать тепловые эффекты многих реакций.

Таблица 5.1. Энтальпии образования при 25 °С (298 К)

Вещество	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
O _{2(г)}	0	N ₂ O _{5(г)}	13,3
O _{3(г)}	141,8	NH _{3(г)}	-45,9
H ₂ O _(г)	-241,8	CO _(г)	-110,5
H ₂ O _(ж)	-285,8	CO _{2(г)}	-393,5
F _{2(г)}	0	CH _{4(г)}	-74,6
Cl _{2(г)}	0	C ₂ H _{4(г)}	52,4
Br _{2(ж)}	0	C ₂ H _{2(г)}	227,4
Br _{2(г)}	30,9	C _(графит)	0
I _{2(ж)}	0	C _(алмаз)	1,9
I _{2(г)}	62,4	C ₂ H _{6(г)}	-84,0
HF _(г)	-273,3	CF _{4(г)}	-933,2
HCl _(г)	-92,3	CCl _{4(г)}	-95,6
HBr _(г)	-36,4	SiF _{4(г)}	-1615,0
HI _(г)	26,4	SiCl _{4(г)}	-662,2
SO _{2(г)}	-296,8	Al ₂ O _{3(ж)}	-1675,7
SO _{3(г)}	-395,9	CaO _(ж)	-635,1
H ₂ S _(г)	-20,6	CaCO _{3(ж)}	-1206,6
NO _(г)	91,3	Ca(OH) _{2(ж)}	-985,9
N ₂ O _(г)	81,6	NaCl _(ж)	-411,3
NO _{2(г)}	33,9	KCl _(ж)	-436,5

Особенно удобно проводить такие расчеты, пользуясь следующим общим положением, непосредственно вытекающим из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ (суммирование проводится с учетом числа молей веществ, участвующих в реакции):

$$Q = \sum_i n_i Q_i - \sum_j n_j Q_j. \quad (5.10)$$

Здесь Q_i и Q_j – теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ, соответственно; n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения, соответственно.

Аналогичным образом можно записать:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j, \quad (5.11)$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, ΔH_i и ΔH_j — энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, соответственно.

§ 5.2. Химическая кинетика и катализ

Химическая кинетика — раздел химии, задача которого — объяснение качественных и количественных изменений химических процессов, происходящих во времени. Обычно эту общую задачу подразделяют на две более конкретные:

1) *выявление механизма реакции* — установление элементарных стадий процесса и последовательности их протекания (качественные изменения);

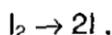
2) *количественное описание химической реакции* — установление строгих соотношений, которые позволяют рассчитывать изменения количеств исходных реагентов и продуктов по мере протекания реакции.

Обычно реакция протекает в несколько *промежуточных стадий*, которые, складываясь, дают суммарную реакцию.

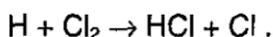
Кинетические уравнения (с учетом механизма реакции) получают только экспериментально. Установление механизмов реакций подразумевает их классификацию по *молекулярности*, которая определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте.

Под элементарным актом понимают единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов или промежуточных соединений.

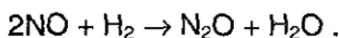
Мономолекулярными называются реакции, в которых элементарный акт представляет собой химическое превращение *одной* молекулы. Например:



Бимолекулярные — это такие реакции, элементарный акт в которых осуществляется при столкновении *двух* молекул. Например:



В *тримолекулярных* реакциях элементарный акт осуществляется при *одновременном* столкновении *трех* молекул. Например:



Доказано, что столкновение более чем трех молекул одновременно практически невозможно. Наличие в уравнении химической реакции больших стехиометрических коэффициентов (когда их сумма превышает 3), например:



однозначно указывает на *сложный механизм реакции*.

Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции*:

Скорость химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то в соответствии с определением скорость реакции равна:

$$v = -(c_2 - c_1) / (t_2 - t_1) = -\Delta c / \Delta t. \quad (5.12)$$

Знак «-» в правой части уравнения обозначает следующее. По мере протекания реакции ($t_2 - t_1 > 0$) концентрация реагентов убывает, следовательно, $c_2 - c_1 < 0$, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак «-».

Обычно концентрации реагентов выражают в *моль/л*, а скорость реакции — в *моль/(л·с)*.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются: концентрация, температура и присутствие катализатора. Природа реагирующих веществ оказывает решающее влияние на скорость реакции. Так, например, водород с фтором реагирует очень энергично уже при комнатной температуре, тогда как с иодом значительно медленнее даже при нагревании.

Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс*.

Скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции, записанной в общем виде



в соответствии с законом действующих масс зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ может быть представлена в виде

$$v = k [A]^A [B]^B \quad (5.13)$$

Здесь k — коэффициент, не зависящий от концентрации, называемый *константой скорости*; ν_A и ν_B — постоянные числа, называемые *показателями порядка реакции* по реагентам А и В. Сумма $\nu_A + \nu_B = \nu$ называется *суммарным (общим) порядком реакции*.

Зависимость (5.13) — математическое выражение закона действующих масс для скорости.

Особо следует отметить, что, в отличие от закона действующих масс для равновесия (см. § 5.3), в данном случае показатели порядка ν_A и ν_B по реагентам *почти никогда не равны стехиометрическим коэффициентам a и b* (совпадение бывает только в одном случае — если реакция (*) представляет *элементарный акт*!). Для сложных реакций (см. выше пример с перманганатом калия!) показатели порядка реакции никогда не равны стехиометрическим коэффициентам и определяются только экспериментально.

Зависимость типа (5.13) строго справедлива для газов или жидких веществ (гомогенные системы) и не распространяется на реакции с участием *твердых* веществ (гетерогенные системы). Скорость *гетерогенной* реакции зависит не только от рассмотренных выше факторов, но и от величины *поверхности соприкосновения* между реагирующими веществами. Всякое увеличение поверхности приводит к увеличению скорости реакции.

Влияние температуры. Выражение (5.13) записано для фиксированной температуры. В общем же случае закон действующих масс нужно записать в виде

$$v(T) = k(T) \cdot [A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}, \quad (5.14)$$

где v и k являются функциями температуры.

Для приближенной оценки изменения скорости широко используется температурный коэффициент скорости реакции Вант-Гоффа γ . Этот коэффициент показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на определенную величину ΔT . В большинстве случаев при повышении температуры на 10° скорость гомогенной реакции увеличивается в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа), т.е.

$$\gamma = k_{T+10} / k_T \sim 2 \div 4 \quad (5.15)$$

Зная величину γ , можно рассчитать изменение скорости реакции при изменении температуры от T_1 до T_2 по формуле

$$v(T_2)/v(T_1) = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (5.16)$$

Из (5.16) следует, что при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость возрастает в геометрической.

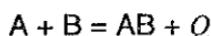
Более точно зависимость скорости от температуры удалось описать С. Аррениусу, который установил, что увеличение температуры приводит к увеличению числа *активных молекул*. Активными молекулами оказываются только такие, которые приобретают строго определенную для данной реакции энергию, превышающую среднюю энергию всех молекул. Такой минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией моля частиц), которым должны обладать частицы реагента для осуществления химического превращения, называется *энергией активации* (E).

Согласно Аррениусу, константа скорости реакции в (5.14) зависит от температуры экспоненциально

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (5.17)$$

Здесь E — энергия активации в Дж/моль, R — газовая постоянная, T — температура в К, A — так называемая *предэкспонента* (ее размерность совпадает с размерностью k).

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции



наглядно иллюстрируется схемой на рис. 5.1.

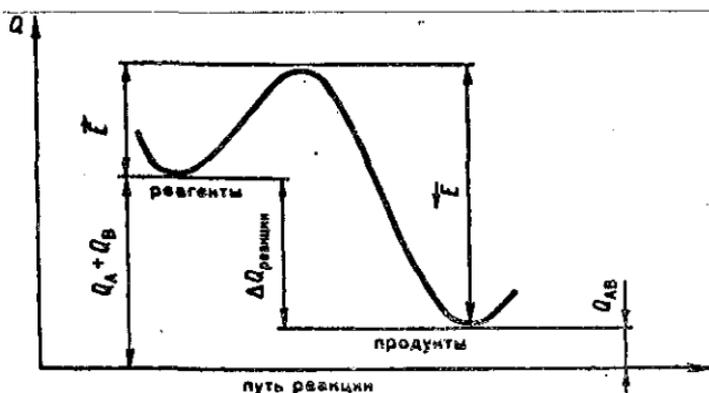


Рис. 5.1. Соотношение между энергией активации и изменением энтальпии (теплового эффекта) реакции.

Сама энергия активации обусловлена энергетическим барьером, который необходимо преодолеть сталкивающимся молекулам в прямом (\vec{E}) или обратном (\overleftarrow{E}) направлениях, прежде чем произойдет перераспределение связей.

Понятие о катализе и катализаторах. Одно из наиболее сильных средств влияния на скорость реакции — присутствие в реагирующей системе катализатора.

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Влияние катализаторов на скорость реакции называется *катализом*. Когда реагенты и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии, говорят о *гомогенном* катализе. При *гетерогенном* катализе реагенты и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях: обычно катализатор — в твердом, а реагирующие вещества — в жидком или газообразном (например, в случае окисления SO_2 в SO_3 в присутствии оксида ванадия (V) происходит гетерогенный катализ).

Механизм действия катализаторов является очень сложным. Основная гипотеза, объясняющая катализ, — предположение об образовании *промежуточных продуктов* при взаимодействии катализатора и реагирующего вещества. Если реакция $A + B = AB$ без катализатора происходит медленно, то при добавлении катализатора К он реагирует с одним из исходных веществ, образуя непрочное и очень *реакционноспособное* промежуточное соединение АК (или ВК):



Промежуточное соединение АК взаимодействует с другим исходным веществом В, образуя конечный продукт реакции АВ и выделяя катализатор К в первоначальном виде:



Простейшая схема катализа (5.18), (5.19) показывает, почему частицы катализатора могут принимать участие в реакции «бесчисленное» множество раз. Правда, «бесчисленное» — только теоретически, потому что при практическом протекании реакции в системе могут оказаться вещества (даже в малых количествах!), уменьшающие или полностью уничтожающие активность катализатора. Такие вещества называют каталитическими ядами, а само явление снижения активности катализатора — *отравлением*.

Механизм действия катализатора заключается в том, что он изменяет «*путь*» процесса реагенты \rightarrow продукты, причем новый путь характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, т.е. меньшей энергией активации (E^*) по сравнению с энергией активации E некатализируемой реакции (см. рис. 5.2).

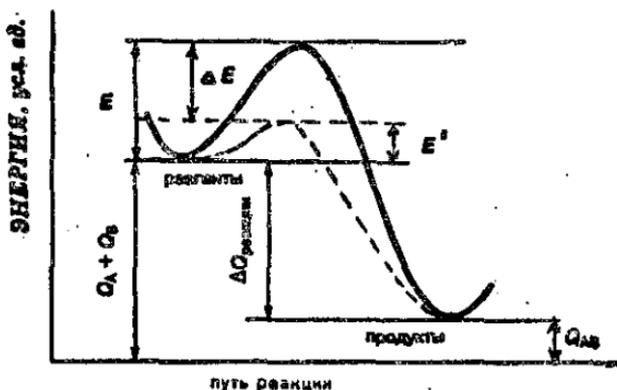


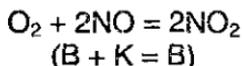
Рис. 5.2. Снижение энергии активации при каталитической реакции.

Величина ΔE служит критерием эффективности катализатора.

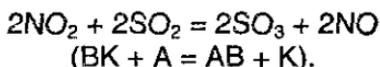
Разберем конкретный пример *гомогенного* катализа, поясняющий общую схему (5.18), (5.19). Вспомним, что при контактном способе получения серной кислоты окисление SO_2 в SO_3 может протекать только каталитически в присутствии катализаторов V_2O_5 , Pt или Fe_2O_3 , т.е. во всех этих случаях будет происходить гетерогенный катализ. Но окисление SO_2 в SO_3 можно проводить и с помощью других катализаторов, например NO. В этом случае происходит уже гомогенный катализ:



Без катализатора реакция (5.20) практически не идет. В присутствии катализатора NO происходит образование *промежуточного* соединения (двуокиси азота):



и затем сразу же

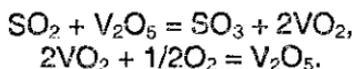


Отсюда видно, что оксид азота NO, выступающий здесь в роли катализатора, остается неизменным.

Для объяснения *гетерогенного* катализа чаще всего пользуются *адсорбционной* теорией катализа. Согласно этой теории при гетерогенном катализе происходит адсорбция реагирующих веществ поверхностью катализатора (за счет того, что поверхность катализатора неоднородна и на ней имеются так называемые активные

центры). Под действием «активных центров» катализатора у адсорбированных молекул ослабляется связь между атомами, увеличиваются расстояния между атомами в реагирующих молекулах, реагирующие молекулы деформируются, а иногда даже диссоциируют на отдельные атомы.

С другой стороны, полагают, что и в некоторых случаях гетерогенного катализа могут образовываться непрочные промежуточные соединения (как и в случае гомогенного катализа). Например, окисление SO_2 в SO_3 на поверхности оксида ванадия V_2O_5 протекает с образованием промежуточного соединения VO_2 :



Следует помнить, что мы привели простейшие схемы, объясняющие каталитические превращения; в действительности катализ протекает гораздо сложнее.

Кроме того, нужно подчеркнуть, что для катализатора характерна *избирательность* действия, т. е. определенный катализатор, изменяя скорость одной реакции, совершенно не оказывает влияния на скорость какой-то другой химической реакции. Поэтому должно быть понятным, что поиски, подбор, исследование и дальнейшее внедрение в практику все новых и новых катализаторов является одной из сложнейших и важнейших задач современной химии, так как роль катализаторов в химическом производстве очень велика. Перечислим лишь несколько химических производств, где используют катализаторы.

1. В *нефтяной промышленности* для крекинга углеводородов (с помощью которого увеличивается выход бензина из керосина) и для риформинга (который приводит к перестройке структуры углеводородов и повышению октанового числа бензина) (см. § 19.7).

2. При переработке природного газа (см. § 19.7).

3. При получении полимеров, искусственного каучука (см. гл. 32).

4. При получении серной кислоты, аммиака, синтетического метилового и этилового спиртов и т.д.

Катализ играет большую роль не только в химии, но и в биологии, так как практически все биохимические превращения, происходящие в живых организмах, являются каталитическими. В роли катализаторов в этом случае выступают *ферменты* — вещества биологического происхождения. Теория биохимических катализаторов — ферментов намного сложнее, чем теория химических катализаторов.

Теория, объясняющая действие ферментов, исходит из того, что в их молекулах имеются относительно небольшие участки, получившие название *реакционных центров*, с которыми могут особенно активно взаимодействовать молекулы субстрата.

Все ферменты относятся к классу белковых соединений и обладают, следовательно, спиралесобразными структурами. Молекула фермента, однако, может состоять не из одной, а из нескольких параллельных спиралей, которые связаны друг с другом ковалентными связями в основном за счет мостиков $-S-S-$.

§ 5.3. Обратимые и необратимые реакции. Состояние химического равновесия

Химическая реакция не всегда «доходит до конца», другими словами, исходные вещества не всегда полностью превращаются в продукты реакции. Это происходит потому, что по мере накопления продуктов реакции могут создаться условия для протекания реакции в противоположном направлении.

Действительно, если, например, смешать пары иода с водородом при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$, то произойдет реакция



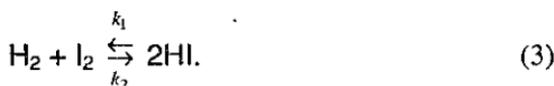
Однако известно, что иодоводород уже при нагревании до 180°C начинает разлагаться на иод и водород



Понятно, что в этих условиях не произойдет ни полного разложения HI по реакции (2), так как продукты реакции способны вновь реагировать между собой, ни полного образования HI по реакции (1).

Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются обратимыми.

При написании уравнений обратимых реакций вместо знака равенства ставят две противоположно направленные стрелки. Уравнение рассмотренной выше обратимой реакции запишется следующим образом:

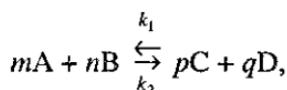


Реакцию, протекающую слева направо, называют *прямой* (константа скорости прямой реакции k_1), справа налево — *обратной* (константа скорости обратной реакции k_2).

В обратимых реакциях скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, а затем уменьшается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ. И наоборот, обратная реакция в начальный момент имеет минимальную скорость, которая увеличивается по мере нарастания концентрации продуктов реакции. Наконец, наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакции становятся равными.

Состояние, в котором скорость обратной реакции становится равной скорости прямой реакции, называется химическим равновесием.

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется *константой равновесия*. Так, для обратимой реакции, которую в общем виде можно записать как



согласно закону действующих масс (см. § 5.2) скорости прямой реакции v_1 и обратной v_2 соответственно запишутся следующим образом

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n, \\ v_2 &= k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q. \end{aligned}$$

В момент достижения состояния химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, т.е.

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q,$$

или

$$K = k_1 / k_2 = ([C]^p \cdot [D]^q) / ([A]^m \cdot [B]^n). \quad (5.21)$$

где K — *константа равновесия*, представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций.

В правой части уравнения (5.21) стоят те концентрации взаимодействующих веществ, которые устанавливаются при равновесии — *равновесные концентрации*.

Уравнение (5.21) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии.

Особо следует отметить, что в отличие от закона действующих масс для скорости реакции (см. § 5.2!) в данном случае в уравнении

(5.21) показатели степени p , q , n , m и т.д. всегда равны стехиометрическим коэффициентам в равновесной реакции.

Численное значение константы равновесия данной реакции определяет ее выход. Так, при $K \gg 1$ выход реакции велик и, наоборот, при $K \ll 1$ выход реакции очень мал.

Выходом реакции называется отношение количества получаемого в действительности продукта к тому количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца (выражается обычно в процентах).

Принцип Ле Шателье (смещения равновесия). Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях теоретически может сохраняться бесконечно долго. В реальной действительности, при изменении температуры, давления или концентрации реагентов, равновесие может «сместиться» в ту или иную сторону протекания процесса.

Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье*.

Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Итак, внешнее воздействие на систему изменяет соотношение между скоростями прямого и обратного процесса, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к химическим процессам, но и к физическим, таким, как плавление, кипение и т.д.

Применительно к трем основным типам внешнего воздействия — изменению концентрации, давления и температуры — принцип Ле Шателье трактуется следующим образом.

При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Влияние давления очень напоминает эффект изменения концентраций реагирующих веществ, но сказывается оно только на газовых системах. Сформулируем общее положение о влиянии давления на химическое равновесие.

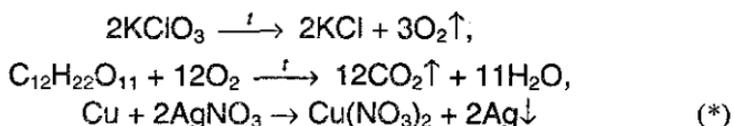
При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения количеств газообразных веществ, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается

в сторону возрастания количеств газообразных веществ, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

При изменении температуры изменяются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак теплового эффекта реакции.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции.

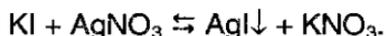
Необратимые реакции. Необратимыми реакциями называют такие реакции, продукты которых не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ. Например:



Необратимые реакции, как правило, «доходят до конца», т.е. до полного израсходования хотя бы одного из исходных веществ.

Как было сказано выше, обратимые реакции не протекают до конца. Однако если один из продуктов обратимой реакции покидает сферу реакции, то по существу обратимый процесс протекает практически до конца.

В качестве примера можно рассмотреть взаимодействие между иодидом калия и нитратом серебра.



В этом случае один из продуктов реакции AgI удаляется из сферы реакции в виде осадка и равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции до тех пор, пока одно из исходных веществ практически полностью не израсходуется. Так как абсолютно нерастворимых веществ нет и AgI в незначительной степени растворим, то рассмотренная реакция протекает лишь *практически до конца*, хотя в системе и устанавливается равновесие, но константа равновесия этой реакции (как и реакции *) огромна (см. гл. 6).

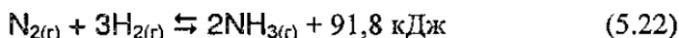
Если в обратимой реакции участвуют электролиты и один из продуктов этой реакции представляет собой слабый электролит или газ, то в этом случае реакция также протекает практически до конца.

§ 5.4. Важность знаний о закономерностях протекания химических реакций для управления химико-технологическими процессами на производстве

Знание различных закономерностей протекания химических реакций необходимо для успешного развития химической промышленности, в особенности, когда речь идет о многотоннажном производстве различных веществ, имеющих огромное значение для народного хозяйства. К таким можно отнести производства минеральных удобрений, различных кислот, аммиака, полиэтилена, синтетического каучука, переработку нефти и т.д. Проектировщики химических предприятий создают сверхмощные установки по производству таких веществ, например уже работают установки на 1500 тонн аммиака в сутки (т.е. полмиллиона тонн в год).

Экономический эффект, который дают эти гигантские установки, очень велик, но они требуют, в свою очередь, затраты огромных средств (на проектирование, строительство, дальнейшую эксплуатацию и т.д.), и для того, чтобы эти затраты окупились максимально быстро, необходимо знать оптимальные условия протекания той или иной химической реакции.

Например, в промышленном способе синтеза аммиака из водорода и азота (так называемый процесс Габера — по имени немецкого химика, разработавшего физико-химические основы этого метода в 1904-1907 гг.) осуществляется следующая обратимая реакция:



Необходимо обосновать *оптимальные условия* синтеза аммиака с высоким выходом. Так как реакция (5.22) обратимая, возникают вопросы — при каких температурах и давлениях выгоднее всего добиваться установления равновесия в ней?

Поскольку реакция (5.22) экзотермическая, то, исходя из принципа Ле Шателье, ясно, что чем ниже температура процесса, тем больше равновесное состояние будет сдвигаться в сторону образования аммиака и можно предположить, что следует максимально понижать температуру. Но в действительности все обстоит сложнее: при низких температурах реакция (5.22) протекает очень медленно (практически не идет), поэтому приходится принимать компромиссное решение. Поскольку для установления оптимального состояния равновесия реакции (5.22) требуется низкая температура, а для дос-

тижения удовлетворительной скорости — высокая, на практике процесс проводят при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$.

Но даже при такой высокой температуре для достижения достаточной скорости реакции требуется присутствие специального катализатора.

В качестве катализатора используется губчатое железо, активированное оксидами калия, алюминия и другими веществами.

Из уравнения реакции (5.22) видно, что общее число молей присутствующих веществ уменьшается от 4 до 2. Согласно принципу Ле Шателье в таком случае процесс выгодно проводить, повышая давление, Но этот вывод лишь качественный, а на практике нужно *точно* знать, насколько увеличится выход NH_3 (на 10% или всего на 0,1%) при увеличении давления. В табл. 5.2 *количественно* показано влияние температуры и давления на выход аммиака (процентное содержание аммиака в равновесной смеси) по реакции (5.22).

Таблица 5.2. Выход аммиака в зависимости от внешних условий*

Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание NH_3 в об. % при разных давлениях			
	1 атм	100 атм	300 атм	800 атм
400	0,41	25,4	48,2	79,3
450	0,21	16,1	35,9	62,7
500	0,12	14,9	25,8	51,1
550	0,07	6,8	18,2	40,2
600	0,05	4,5	12,8	30,9

* Данные взяты: «Краткая химическая энциклопедия», т. 1, 1961.

Из табл. 5.2 видно, что повышение температуры при любом давлении заметно снижает содержание аммиака в газовой смеси, однако ниже 500°C скорость реакции слишком мала, поэтому на практике процесс обычно проводят при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$.

Что касается давления, то здесь используются давления порядка 300–1000 атм ввиду того, что оборудование, рассчитанное на очень высокое давление, дорого и процесс становится экономически менее выгодным.

Таким образом, наиболее выгодными условиями проведения синтеза аммиака в процессе Габера являются температура 500°C и давление 350 атм. Хотя при этих условиях только около 30% исходных веществ превращается в аммиак, однако в результате использования циркуляционной технологической схемы (введение непрореагировавших H_2 и N_2 вновь в реакцию) суммарная степень превращения исходных веществ в аммиак является очень высокой.

Рассмотрим другой пример. Из термохимических измерений известно было уже давно, что для превращения графита в алмаз (эндотермическая реакция) требуется затратить сравнительно малое количество энергии (1,9 кДж/моль, см. табл. 5.1):

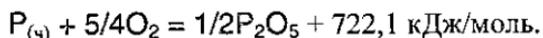


Казалось бы, в таком случае при нагревании легко осуществить синтез искусственных алмазов. Однако скорость протекания процесса оказалась очень низкой, и дальнейшее увеличение температуры не меняло положения, так как при этом увеличивается скорость как прямой, так и обратной реакции. И тогда исследователи обратили внимание на следующий факт: плотность алмаза (3,5 г/см³) больше плотности графита (2,2 г/см³), разница в плотностях легко объяснима с точки зрения строения кристаллических решеток алмаза и графита (см. § 4.4). Следовательно, чтобы сместить равновесие реакции (5.23) вправо — в сторону образования алмаза, — нужно повысить давление, которое способствует образованию алмаза в связи с тем, что он занимает меньший объем, чем графит (в полном соответствии с принципом Ле Шателье). Для практического осуществления реакции (5.23) потребовались колоссальные давления порядка десятков тысяч атмосфер.

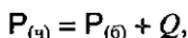
§ 5.5. Задачи с решениями

Задача 28. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

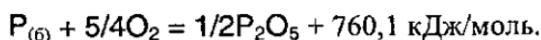
Решение. Реакция сгорания моля черного фосфора имеет вид:



Этот же процесс можно провести в две стадии: сначала превратить моль черного фосфора в моль белого:



а затем — сжечь белый фосфор:



По закону Гесса,

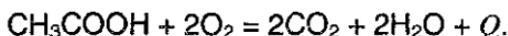
$$722,1 = Q + 760,1,$$

откуда $Q = -38$ кДж/моль.

Ответ. -38 кДж/моль.

Задача 29. При сжигании этановой кислоты в кислороде выделилось 235,9 кДж теплоты, и осталось 10,0 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 104,1 кПа и температуре 40 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и этановой кислоты составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 484,2 кДж/моль, соответственно.

Решение. Этановая (уксусная) кислота сгорает по уравнению



По закону Гесса,

$$\begin{aligned} Q &= 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \\ &= 2 \cdot 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 484,2 = 786,4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

При сгорании одного моля уксусной кислоты выделяется 786,4 кДж, а по условию выделилось 235,9 кДж, следовательно в реакцию вступило $235,9/786,4=0,3$ моль уксусной кислоты. Таким образом, 0,3 моль CH_3COOH реагируют с 0,6 моль O_2 , и в избытке остается $v=PV/RT=104,1 \cdot 10,0/(8,31 \cdot 313)=0,4$ моль O_2 . В исходной смеси содержалось 0,3 моль CH_3COOH (массой $0,3 \cdot 60 = 18$ г) и 1 моль O_2 (массой 32 г). Массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 18/(18+32) = 0,36, \text{ или } 36\%,$$

$$\omega(\text{O}_2) = 32 / (18+32) = 0,64, \text{ или } 64\%.$$

Ответ. 36% CH_3COOH , 64% O_2 .

Задача 30. Как изменится скорость реакции $\text{X}_2 + 2\text{Y}_2 \rightarrow 2\text{XY}_2$, протекающей в газовой фазе в закрытом сосуде, если увеличить давление в 6 раз?

Решение. По закону действующих масс, скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. Увеличивать концентрации реагирующих веществ можно за счет повышения давления в сосуде.

Обозначим начальные концентрации молекул X_2 и Y_2 через a и b , соответственно: $[\text{X}_2] = a$, $[\text{Y}_2] = b$. Скорость реакции равна:

$$v_1 = k[\text{X}_2][\text{Y}_2]^2 = kab^2.$$

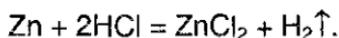
При увеличении давления в 6 раз концентрация каждого из веществ также увеличивается в 6 раз. В этом случае:

$$v_2 = k(6a)(6b)^2 = 216kab^2 = 216v_1.$$

Ответ. Скорость реакции возрастет в 216 раз.

Задача 31. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20 °С заканчивается через 27 минут, а при 40 °С такой же образец металла растворяется за 3 минуты. За какое время данный образец цинка растворится при 55 °С?

Решение. Растворение цинка в соляной кислоте описывается уравнением:



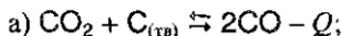
Поскольку во всех трех случаях растворяется одинаковое количество образца, то можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции. Следовательно, при нагревании от 20 °С до 40 °С скорость реакции увеличивается в $27/3 = 9$ раз. Это означает, что коэффициент γ в уравнении Вант-Гоффа

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции V при увеличении температуры T на 10°, равен $\gamma = 3$. Значит, при нагревании до 55 °С скорость реакции увеличится в $3^{(55-40)/10} = 5,2$ раза, а время реакции составит $3/5,2 = 0,577$ мин, или 34,6 с.

Ответ. 34,6 с.

Задача 32. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



Решение. а) Прямая реакция идет с поглощением тепла, поэтому нагревание способствует прямой реакции, и равновесие сместится в сторону продуктов. В ходе прямой реакции увеличивается число молекул в газовой фазе, поэтому давление способствует обратной реакции. и равновесие смещается в сторону исходных веществ.

б) При нагревании равновесие сместится в сторону продуктов. Давление не влияет на положение равновесия, т.к. в ходе реакции число молекул в газовой фазе не изменяется.

Задача 33. Обратимая реакция описывается уравнением: $A + B \rightleftharpoons C + D$. Смешали по одному молю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Найдите константу равновесия.

Решение. В ходе реакции



образовалось $1,5 - 1 = 0,5$ моль вещества С, следовательно в реакцию вступило по 0,5 моль А и В, и образовалось 0,5 моль D. Количества веществ в смеси после установления равновесия равны: $\nu(A) = 1 - 0,5 = 0,5$, $\nu(B) = 1 - 0,5 = 0,5$, $\nu(C) = 1,5$, $\nu(D) = 1 + 0,5 = 1,5$ моль.

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{\nu(C) \cdot \nu(D)}{\nu(A) \cdot \nu(B)} = \frac{1,5 \cdot 1,5}{0,5 \cdot 0,5} = 9.$$

Ответ. $K = 9$.

Задача 34. Один моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320°C , при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

Решение. $C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$.

Пусть $\nu(C_3H_6) = x$, $\nu(H_2) = 1 - x$, тогда масса смеси равна $42x + 2(1 - x) = 2 \cdot 15 = 30$, откуда $x = 0,7$, т.е. $\nu(C_3H_6) = 0,7$, $\nu(H_2) = 0,3$.

Давление уменьшилось на 25% при неизменных температуре и объеме за счет уменьшения на 25% числа молей в результате реакции. Пусть y моль H_2 вступило в реакцию, тогда после реакции осталось: $\nu(C_3H_6) = 0,7 - y$, $\nu(H_2) = 0,3 - y$, $\nu(C_3H_8) = y$, $\nu_{\text{общ}} = 0,75 = (0,7 - y) + (0,3 - y) + y$, откуда $y = 0,25$. Теоретически могло образоваться 0,3 моль C_3H_8 (H_2 — в недостатке), поэтому выход равен $0,25/0,3 = 0,833 = 83,3\%$.

Константа равновесия при данных условиях равна:

$$K_p = \frac{\nu(C_3H_8)}{\nu(C_3H_6) \cdot \nu(H_2)} = \frac{0,25}{0,45 \cdot 0,05} = 11,1.$$

2) Пусть во втором случае $\nu(C_3H_6) = a$, $\nu(H_2) = 1 - a$, тогда масса смеси равна $42a + 2(1 - a) = 2 \cdot 16 = 32$, откуда $a = 0,75$, т.е. $\nu(C_3H_6) = 0,75$,

$v(\text{H}_2)=0,25$. Пусть в реакцию вступило b моль H_2 . Это число можно найти из условия неизменности константы равновесия:

$$K_v = \frac{v(\text{C}_3\text{H}_8)}{v(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot v(\text{H}_2)} = \frac{b}{(0,75-b) \cdot (0,25-b)} = 11,1.$$

Из двух корней данного квадратного уравнения выбираем корень, удовлетворяющий условию: $0 < b < 0,25$, т.е. $b = 0,214$.

Общее число молей после реакции равно $v_{\text{общ}} = (0,75-0,214) + (0,25-0,214) + 0,214 = 0,786$, т.е. оно уменьшилось на 21,4% по сравнению с исходным количеством (1 моль). Давление пропорционально числу молей, поэтому оно также уменьшилось на 21,4%.

Ответ. Выход C_3H_8 — 83,3%. Давление уменьшится на 21,4%.

§ 5.6. Задачи для самостоятельного решения

167. Приведите пример термохимического уравнения.

168. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде равна 286,2 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне равна 333,9 кДж/моль. Чему равна теплота образования озона из кислорода при стандартных условиях?

169. От каких факторов зависит скорость а) гомогенной, б) гетерогенной химической реакции?

170. Приведите пример кинетического уравнения.

171. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 3,4 г аммиака, а в результате другой реакции в тех же условиях — 3,4 г фосфина. Одинаковы ли скорости этих реакций? Ответ поясните.

172. Определите среднюю скорость химической реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, если через 80 с после начала реакции молярная концентрация воды была равна 0,24 моль/л, а через 2 мин 07 с стала равна 0,28 моль/л.

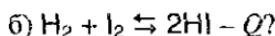
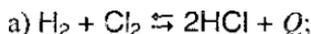
173. Как изменится скорость образования оксида азота (IV) в соответствии с реакцией: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

174. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры на каждые 10 °C в интервале от 0 до 60 °C.

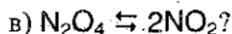
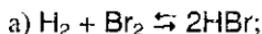
Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 20 до 45 °С?

175. Как действует катализатор на химическое равновесие?

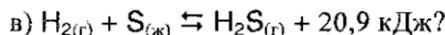
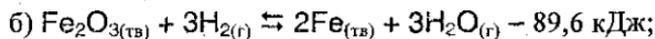
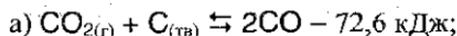
176. Как будет влиять увеличение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях:



177. Как будет влиять увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



178. Какие факторы способствуют смещению равновесия в сторону образования продуктов в реакциях:



179. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, учитывая, что в состоянии равновесия концентрации участвующих в реакции веществ были равны: $[\text{CO}] = 0,16 \text{ моль/л}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32 \text{ моль/л}$, $[\text{CO}_2] = 0,32 \text{ моль/л}$, $[\text{H}_2] = 0,32 \text{ моль/л}$.

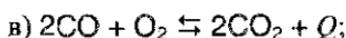
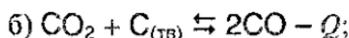
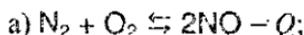
180. При сгорании 2 моль этилена в кислороде выделилось 2822 кДж теплоты. Определите теплоту образования этилена, если стандартные теплоты образования CO_2 и H_2O равны 393 кДж/моль и 286 кДж/моль, соответственно.

181. Растворение образца железа в серной кислоте при 20 °С заканчивается через 15 минут, а при 30 °С такой же образец металла растворяется за 6 минут. За какое время данный образец железа растворится при 35 °С?

182. При увеличении температуры от 0 °С до 13 °С скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

183. В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 0 °С до 11 °С или при нагревании от 11 °С до 22 °С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

184. Для каких из указанных реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:

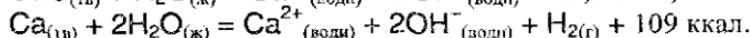
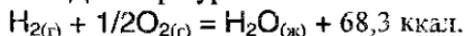


185. Равновесие реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ устанавливается при следующих концентрациях участвующих в них веществ: $[N_2] = 0,01$ моль/л, $[H_2] = 2,0$ моль/л, $[NH_3] = 0,4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

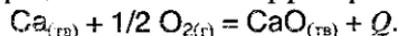
186. В 0,2 М растворе фосфористой кислоты H_3PO_3 концентрация ионов H^+ равна 0,05 М. Вычислите константу диссоциации H_3PO_3 , предполагая, что второй протон не отщепляется.

187. Обратимая реакция описывается уравнением: $A+B \rightleftharpoons 2C$. Смешали по одному моллю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Найти константу равновесия.

188. Даны три уравнения химических реакций:



Определите тепловой эффект реакции



189. Как известно, высокотемпературное пламя ацетиленокислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метанокислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана. Теплоты образования CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и H_2O равны +75, -230, +393, +286 кДж/моль, соответственно.

190. Тонкоизмельченную смесь алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), часто называемую термитом, применяют для сварки металлических изделий, поскольку при поджигании термита выделяется большое количество теплоты, и развивается высокая температура. Рассчитайте минимальную массу термитной смеси, которую необходимо взять для того, чтобы выделилось 665,3 кДж теплоты в процессе алюмотермии, если теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 равны 1117 кДж/моль и 1670 кДж/моль, соответственно.

191. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты, и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 101,3 кПа и температуре 27 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанола составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 277,0 кДж/моль, соответственно.

192. Два вещества имеют молярные массы M_1 и M_2 ($M_1 > M_2$) и молярные теплоты сгорания Q_1 и Q_2 ($Q_1 > Q_2$), соответственно. Изобразите графически зависимость теплоты сгорания одного моля смеси этих веществ от а) мольной доли первого вещества, б) массовой доли первого вещества.

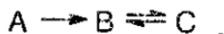
193. 48 г минерала, содержащего 46,7% железа и 53,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18,1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфид железа 174 кДж/моль, оксид железа (III) 824 кДж/моль, оксид серы (IV) 297 кДж/моль, оксид алюминия 1675 кДж/моль?

194. Кинетические измерения показали, что скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ описывается уравнением:

$$v = k \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$$

Определите, в каком молярном отношении надо ввести NO и O_2 в реакцию, чтобы скорость реакции была максимальной.

195. Дана схема превращений:



которая описывает образование тио- и изотиомочевины при нагревании роданида аммония. В начальный момент времени концентра-

ции веществ равны: $[A] = a$ моль/л, $[B] = [C] = 0$. Константа равновесия в последней реакции $K > 1$. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций всех веществ от времени.

196. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если исходные концентрации веществ равны: $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4$ моль/л, а константа равновесия при данной температуре равна 1.

197. Концентрация аммиака в замкнутом сосуде при 0°C равна 1 моль/л. При нагревании сосуда до 546°C давление внутри увеличилось в 3,3 раза. Определите константу равновесия для реакции разложения аммиака при 546°C .

198. Как изменится массовая доля хлорида калия в насыщенном водном растворе, находящемся в равновесии с кристаллами соли, при а) повышении температуры, б) повышении давления, в) введении в раствор твердого нитрата калия, если при 10°C массовая доля соли в насыщенном растворе равна 23,8%, плотности насыщенного раствора, кристаллов соли и воды равны, соответственно, 1,16, 1,99 и $0,999 \text{ г/см}^3$, а образование 100 мл насыщенного раствора из кристаллов и воды сопровождается поглощением 1,6 кДж теплоты?

199. При нагревании до некоторой температуры 36 г уксусной кислоты и 7,36 г 100%-ного этанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии избытка раствора хлорида бария образует 4,66 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната калия выделяет 12,1 л оксида углерода (IV) (при норм. усл.). Найдите количество сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 150 г уксусной кислоты и 200 мл 90%-ного этанола (плотность $0,82 \text{ г/мл}$) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

200. Один моль смеси этилена с водородом, имеющей плотность по водороду 9, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 350°C , при этом давление в сосуде уменьшилось на 20%. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать один моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 10?

Глава 6.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 6.1. Механизм образования растворов и их классификация

Растворами называются *гомогенные системы, содержащие не менее двух веществ*. Могут существовать растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке — растворенным веществом.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразными растворами являются воздух и другие смеси газов.

К *жидким растворам* относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями.

Твердыми растворами являются многие сплавы, а также стекла. Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в которых растворителем является жидкость. Наиболее распространенным растворителем из неорганических веществ, конечно же, является вода. Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и др.

В процессе растворения частицы (ионы или молекулы) растворимого вещества под действием хаотически движущихся частиц растворителя переходят в раствор, образуя в результате беспорядочного движения частиц качественно новую однородную систему. *Способность к образованию растворов выражена у разных веществ в различной степени*. Одни вещества способны смешиваться друг с другом в любых количествах (вода и спирт), другие — в ограниченных (хлорид натрия и вода).

Сущность процесса образования раствора можно показать на примере растворения твердого вещества в жидкости. С точки зрения

молекулярно-кинетической теории растворение протекает следующим образом: при внесении в растворитель какого-либо твердого вещества, например, поваренной соли, частицы ионов Na^+ и Cl^- , находящиеся на поверхности, в результате колебательного движения, увеличивающегося при соударении с частицами растворителя, могут отрываться и переходить в растворитель. Этот процесс распространяется на следующие слои частиц, которые обнажаются в кристалле после удаления поверхностного слоя. Так постепенно частицы, образующие кристалл (ионы или молекулы), переходят в раствор. На рис. 6.1 дана наглядная схема разрушения ионной кристаллической решетки NaCl при растворении в воде, состоящей из полярных молекул.

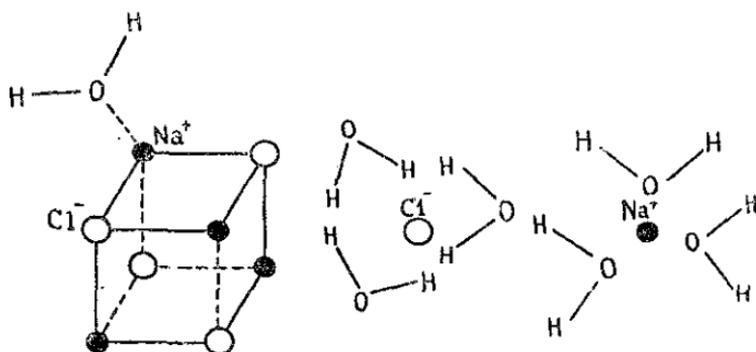


Рис. 6.1. Схема растворения кристаллической решетки NaCl в воде.

Частицы, перешедшие в раствор, вследствие диффузии распределяются по всему объему растворителя. С другой стороны, по мере увеличения концентрации частицы (ионы, молекулы), находящиеся в непрерывном движении, при столкновении с твердой поверхностью еще не растворившегося вещества могут задерживаться на ней, т.е. растворение всегда сопровождается обратным явлением — кристаллизацией. Может наступить такой момент, когда одновременно выделяется из раствора столько же частиц (ионов, молекул), сколько их переходит в раствор — наступает равновесие.

По соотношению преобладания числа частиц, переходящих в раствор или удаляющихся из раствора, различают растворы *насыщенные*, *ненасыщенные* и *перенасыщенные*. По относительным количествам растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на *разбавленные* и *концентрированные*.

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т.е. раствор, находящийся в равновесии с растворимым веществом, называют *насыщенным*, а раствор, в ко-

тором еще можно растворить добавочное количество данного вещества, — *ненасыщенным*.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное (для данных условий) количество растворенного вещества. Следовательно, насыщенным раствором является такой раствор, который находится в равновесии с избытком растворенного вещества. Концентрация насыщенного раствора (растворимость) для данного вещества при строго определенных условиях (температура, растворитель) — величина постоянная (подробнее см. § 6.4).

Раствор, содержащий растворенного вещества больше, чем его должно быть в данных условиях в насыщенном растворе, называется *пересыщенным*. *Пересыщенные растворы* представляют собой *неустойчивые, неравновесные системы*, в которых наблюдается самопроизвольный переход в равновесное состояние. При этом выделяется избыток растворенного вещества и раствор становится насыщенным. Насыщенный и ненасыщенный растворы нельзя путать с *разбавленным и концентрированным*. Разбавленные растворы — растворы с небольшим содержанием растворенного вещества; концентрированные растворы — растворы с большим содержанием растворенного вещества. Необходимо подчеркнуть, что понятие разбавленный и концентрированный растворы являются относительными, выражающими только соотношение количеств растворенного вещества и растворителя в растворе. Поэтому иногда встречаются определения «крепкий», «слабый» растворы в том же самом значении. Можно сказать, что эти определения возникли из практической необходимости. Так, говорят: концентрированный (крепкий) раствор H_2SO_4 или разбавленный (слабый) раствор H_2SO_4 , но сказать однозначно, какой концентрации раствор серной кислоты нужно считать концентрированным, а какой — разбавленным, точно нельзя.

Сравнивая растворимость различных веществ, мы видим, что насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными, а хорошо растворимых веществ — хотя и ненасыщенные, но довольно концентрированными.

Например, при $20^\circ C$ в 100 г воды растворяется 0,00013 г карбоната кальция $CaCO_3$. Раствор $CaCO_3$ при этих условиях является насыщенным, но весьма разбавленным (его концентрация очень мала). С другой стороны, если при $20^\circ C$ растворить в 100 г воды 30 г поваренной соли, то этот раствор будет ненасыщенным, но весьма концентрированным (растворимость $NaCl$ при $20^\circ C$ равна 35,8 г в 100 г воды).

В заключение отметим, что здесь и далее везде, кроме § 6.8, рассматриваются так называемые *истинные* растворы. Частицы, из которых состоят такие растворы, настолько малы, что их нельзя увидеть; это атомы, молекулы или ионы, и диаметр их обычно не превышает 5 нм (т.е. $5 \cdot 10^{-9}$ м). Более подробно о «неистинных» растворах см. § 6.8.

И последнее о классификации растворов. В зависимости от того, электронейтральными или заряженными частицами являются компоненты раствора, их подразделяют на *молекулярные* (растворы *неэлектролитов*) и *ионные* (растворы *электролитов*). Одна из характерных особенностей растворов электролитов заключается в том, что они проводят электрический ток.

§ 6.2. Идеальные и реальные растворы. Растворение как физико-химический процесс

Известны две основные теории растворов: физическая и химическая.

Физическая теория растворов была предложена Якобом Г. Вант-Гоффом (1835 г.) и Сванте А. Аррениусом (1883 г.). Согласно этой теории, растворитель рассматривается как химически индифферентная среда, в которой равномерно распределены частицы (молекулы, ионы) растворенного вещества. При этом предполагается отсутствие межмолекулярного взаимодействия как между частицами растворенного вещества, так и между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Частицы растворителя и растворенного вещества вследствие процессов диффузии перемешиваются и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Как выяснилось впоследствии, физическая теория удовлетворительно описывает поведение лишь малой группы растворов, так называемых *идеальных* растворов, в которых частицы растворителя и частицы растворенного вещества действительно практически не взаимодействуют между собой. Примерами идеальных растворов являются многие *газовые растворы*.

Не реагирующие между собой газы смешиваются друг с другом в неограниченных соотношениях. Газовые смеси подчиняются газовым законам, как и индивидуальные газы. Физические свойства такой смеси (плотность, теплоемкость, давление и др.) вычисляются

как *аддитивные* (*addition* — сложение) из свойств компонентов, ее составляющих.

Например, *общее давление газовой смеси по закону Дальтона (1800 г.) равно сумме парциальных давлений ее компонентов:*

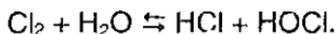
$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n, \quad (6.1)$$

где $P_{\text{общ}}$ — общее давление газовой смеси; P_1, P_2, \dots, P_n — парциальные давления компонентов 1, 2, ..., n . Парциальным давлением данного газа в смеси называют давление, которое производил бы газ, если бы он занимал объем смеси.

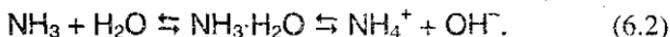
Химическая или сольватная теория растворов предложена Д.И. Менделеевым (1887 г.). Менделеев, посвятивший исследованиям растворов более сорока лет, первым указал, что в реальном растворе могут существовать не только частицы растворенного вещества и растворителя (примерами таких растворов являются растворы $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$ в воде, парафинов в жидких углеводородах), но часто может происходить химическое или физическое взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем. Это легло в основу разработанной им теории растворов.

Суть этой теории состоит в том, что между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя происходит взаимодействие, в результате которого образуются нестойкие соединения переменного состава называемые *сольватами* или *гидратами*, если растворителем является вода. Главную роль в образовании сольватов играют непрочные межмолекулярные силы и, в частности, водородная связь. Так, рассматривая механизм растворения вещества на примере растворения NaCl в воде (см. § 6.1), мы показали, что положительные и отрицательные ионы, имеющиеся в кристаллической решетке, могут по законам электрического взаимодействия притягивать или отталкивать полярные молекулы растворителя. Например, положительно заряженные ионы Na^+ могут быть окружены одним или несколькими слоями полярных молекул воды (гидратация ионов), отрицательно заряженные ионы Cl^- также могут взаимодействовать с молекулами полярного растворителя, но ориентация диполей воды вокруг ионов Cl^- будет отличаться от ориентации вокруг ионов Na^+ (см. рис. 6.1).

Кроме того, довольно часто растворяемое вещество может и химически взаимодействовать с растворителем, например хлор, растворяясь, реагирует с водой (хлорная вода)



Аммиак, растворяясь в воде, одновременно образует гидроксид аммония (точнее гидрат аммиака):



Как правило, при растворении поглощается или выделяется тепло и происходит изменение объема раствора. Объясняется это тем, что при растворении вещества происходят два процесса: разрушение структуры растворяемого вещества и взаимодействие частиц растворителя с частицами растворенного вещества. Оба эти процесса сопровождаются различными изменениями энергии. Для разрушения структуры растворяемого вещества требуется затрата энергии, тогда как при взаимодействии частиц растворителя с частицами растворенного вещества происходит выделение энергии. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов процесс растворения вещества может быть эндотермическим или экзотермическим. Тепловые эффекты при растворении различных веществ различны. Так, при растворении серной кислоты в воде выделяется значительное количество теплоты, аналогичное явление наблюдается при растворении в воде безводного сульфата меди (экзотермические реакции). При растворении в воде нитрата калия или нитрата аммония температура раствора резко понижается (эндотермические процессы), а при растворении в воде хлорида натрия температура раствора практически не меняется.

Исследование растворов различными методами показало, что в водных растворах образуются соединения частиц растворенного вещества с молекулами воды — гидраты. В случае сульфата меди присутствие гидратов легко обнаружить по изменению цвета: безводная соль белого цвета, растворяясь в воде, образует раствор синего цвета.

Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора входит в состав его кристаллов. Кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду, называются кристаллогидратами, а вода, входящая в структуру таких кристаллов, называется кристаллизационной. Состав кристаллогидратов выражают, обычно указывая при формуле вещества число молекул кристаллизационной воды, приходящееся на одну его молекулу. Так, формула кристаллогидрата сульфата меди (медного купороса) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Как и раствор сульфата меди, кристаллогидрат имеет синий цвет. Часто одно вещество способно образовывать кристаллогидраты различного состава в зависимости от того, сколько молекул кристаллизационной воды входит в его со-

став, Например, хлорид кобальта способен образовывать несколько кристаллогидратов общего состава $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x может принимать значения 6, 4, 2, 1. Причем, в зависимости от числа молекул кристаллизационной воды, кристаллогидрат обладает различным цветом. Так, раствор CoCl_2 обладает розово-красным цветом (гидратированные ионы Co^{2+}). Кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — также розово-красного цвета; $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — красного цвета; $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — сине-фиолетового; $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — темно-синего; безводная соль CoCl_2 — бледно-синего цвета.

Таким образом, *растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и смесями.* С одной стороны растворы, как и химические соединения, однородны. Образование растворов сопровождается, как правило, тепловым эффектом, что свидетельствует о взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя. С другой стороны, в растворах нет строгого стехиометрического соотношения между растворенным веществом и растворителем, т.е. растворы не подчиняются закону постоянства состава, кроме того, они могут быть разделены на составные части (например, при упаривании раствора хлорида натрия можно выделить из раствора NaCl).

§ 6.3. Зависимость растворимости различных веществ от природы растворителя, температуры и давления

В § 6.1 показано, что количественным выражением способности вещества растворяться в растворителе при данных условиях является концентрация его насыщенного раствора, т.е. растворимость. Растворимость веществ в различных растворителях, например в воде, колеблется в широких пределах. Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть *легкорастворимым*; если менее 1 г вещества — *малорастворимым*; наконец, вещество считается *практически нерастворимым*, если в 100 г воды переходит менее 0,1 г вещества. К легко-растворимым веществам относятся поваренная соль (при 20 °С в 100 г воды растворяется 35,8 г NaCl), медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20,7 г), аммиак NH_3 (67,9 г); труднорастворимые вещества — гипс CaSO_4 (0,195 г), гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,165 г); практически нерастворимые — сульфат бария BaSO_4 (0,00023 г), хлорид серебра

AgCl (0,00015 г), карбонат кальция CaCO_3 (0,00013 г). Абсолютно нерастворимых веществ не существует.

От чего же зависит растворимость веществ? На растворимость веществ в общем случае оказывает влияние природа растворяемого вещества и природа растворителя, температура, давление.

Влияние природы растворителя и растворяемого вещества.

Известно, например, что молекулярные кристаллы, структурными единицами которых являются молекулы с ковалентным неполярным типом связи (сера и др.), практически нерастворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решетки настолько велика, что не компенсируется теплотой сольватации.

В настоящее время еще нет полной теории растворов, разработанной в такой степени, чтобы можно было в любом случае определить свойства раствора по свойствам его компонентов и составу.

Очень давно опытным путем установлено правило, согласно которому *подобное растворяется в подобном*. Так, вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альдегиды) типом связи хорошо растворимы в полярных растворителях, например, в воде. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле, например, на порядок выше, чем в воде, так как молекулы O_2 и C_6H_6 неполярны.

Растворимость газов в жидкостях может меняться в очень широких пределах. Так, например, в 100 объемах воды при 20°C растворяется 1,54 объема азота, 2 объема водорода, 2,3 объема оксида углерода (II), 3 объема кислорода, 88 объемов оксида углерода (IV). В этих же условиях в 1 объеме воды растворяется свыше 400 объемов хлороводорода и 700 объемов аммиака. Большую растворимость аммиака объясняют химическим взаимодействием с водой (см. уравнение (6.2)), а хлороводорода — его диссоциацией на ионы под действием диполей воды. Влияние природы растворителя можно проиллюстрировать следующим примером: при 0°C и давлении 1 атм в 100 г воды растворяется 89,5 г NH_3 , в метиловом спирте он растворяется в количестве 42 г, а в этиловом — только 25 г.

Растворимость жидкостей в жидкостях очень сложным образом зависит от их природы. Можно выделить три класса жидкостей, различающихся способностью к взаимному растворению.

1. Жидкости, практически не растворяющиеся друг в друге (например, $\text{H}_2\text{O} - \text{Hg}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$).

2. Жидкости, неограниченно растворяющиеся друг в друге (например, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$).

3. Жидкости, ограниченно растворяющиеся друг в друге ($\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Например, эфир ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) рас-

творяется в воде в небольшом количестве. При добавлении к воде больших количеств эфира образуются два слоя (две фазы): верхний — эфирный и нижний — водный. Верхний слой представляет собой насыщенный раствор воды в эфире и содержит 1,2% воды и 98,8% эфира, нижний слой — насыщенный раствор эфира (6,5%) в воде (93,5%).

Растворимость твердых веществ в жидкостях в первую очередь определяется характером химических связей в их кристаллических решетках. Выше уже было отмечено, что молекулярные (или атомные) кристаллы, структурными единицами которых являются атомы или молекулы с ковалентным неполярным типом связи, практически не растворимы в воде (например, графит, алмаз, сера, кристаллический иод и др. — см. § 4.4). Влияние характера химических связей можно проиллюстрировать на ряде известных веществ.

Так, натриевые соли муравьиной и уксусной кислот очень хорошо растворимы в воде, а мыла — соли стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот — растворимы в воде в очень незначительной степени.

Растворимость фенола в воде мала (C_6H_5OH — полярные молекулы, но большой углеводородный радикал). Фенолят натрия C_6H_5ONa — ионное соединение, и, хотя радикал в анионе $C_6H_5O^-$ тот же, что и в феноле, растворимость фенолята много выше растворимости фенола. Очень характерна растворимость кристаллического хлорида фениламмония $C_6H_5NH_3Cl$ (органическая соль с полярным характером связи) в полярной воде и неполярном бензоле. В первом случае соль хорошо растворима, в бензоле — практически нерастворима.

Неорганические соли имеют различную растворимость в воде. Так, все соли азотистой и азотной кислот хорошо растворимы в воде. Подавляющее большинство фторидов, бромидов и иодидов также хорошо растворимы в воде. Средние соли угольной кислоты, за исключением солей аммония и щелочных металлов, нерастворимы в воде, а все гидрокарбонаты растворимы. Из сульфатов нерастворимыми или малорастворимыми являются соли щелочноземельных металлов, серебра и свинца. Среди фосфатов растворимыми являются соли аммония, натрия и калия. Большинство солей аммония и щелочных металлов являются растворимыми.

Все сказанное выше наглядно иллюстрируется таблицей растворимости кислот, оснований и солей в воде, приведенной в конце книги — *обязательно проанализируйте эту таблицу после прочтения настоящего раздела.*

Влияние температуры на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ. С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается. Изменение растворимости при этом происходит неравномерно и у каждого вещества по-разному. На рис. 6.2 приведено несколько характерных кривых растворимости различных солей.

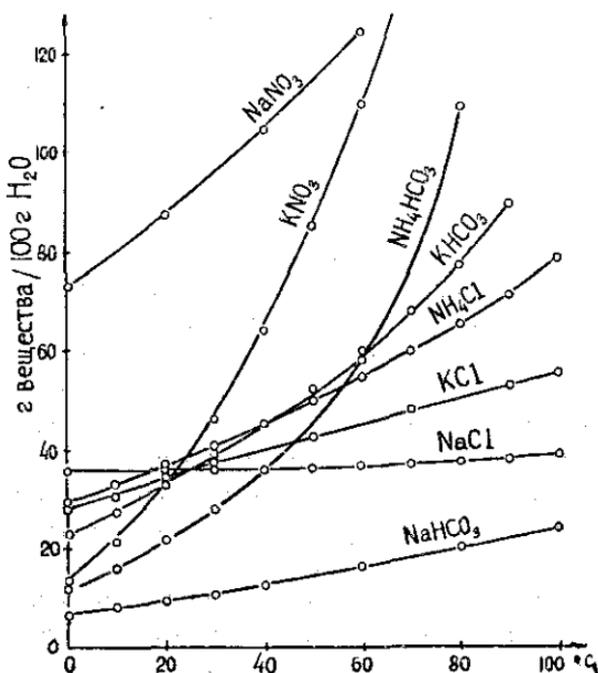


Рис. 6.2. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры.

Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости NaNO_3 или KNO_3 показывают, что с повышением температуры растворимость этих солей быстро увеличивается. Растворимость же поваренной соли лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, о чем свидетельствует почти горизонтальная кривая ее растворимости.

Отметим также, что растворимость некоторых (очень немногих) веществ, например глауберовой соли (рис. 6.3), гипса, гашеной извести (рис. 6.4), с повышением температуры уменьшается, причем кривая растворимости глауберовой соли (рис. 6.3) имеет сложный вид.

До 32°C эта кривая резко поднимается вверх, при 32°C происходит резкий излом кривой, после чего кривая плавно идет вниз. Следовательно, глауберова соль обладает максимумом растворимости при 32°C .

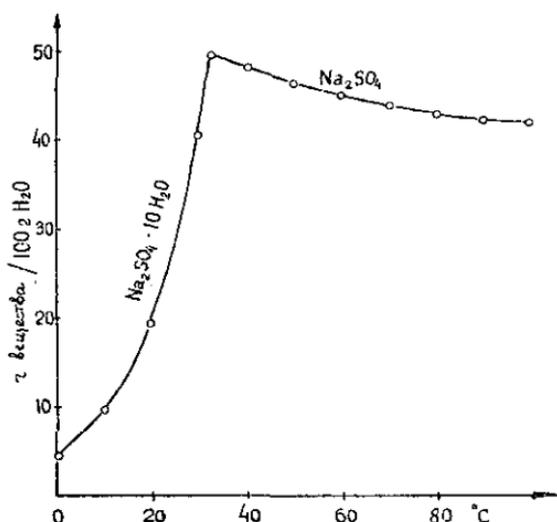


Рис. 6.3. Диаграмма растворимости сульфата натрия в воде.

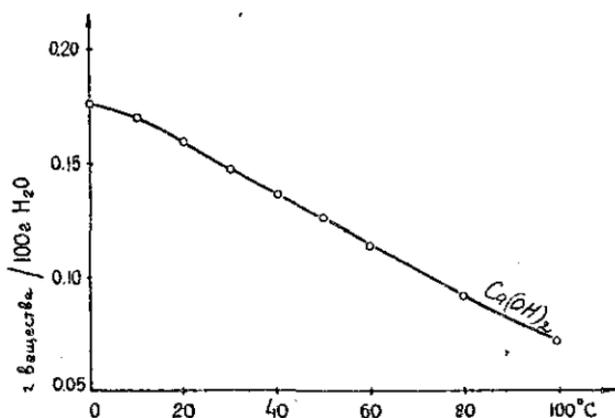


Рис. 6.4. Диаграмма растворимости гашеной извести в воде.

Так же, как и для твердых веществ, в большинстве случаев *взаимная растворимость жидкостей увеличивается с увеличением температуры*. Очень сложный характер носит температурная зависимость растворимости ограниченно смешивающихся жидкостей. С изменением температуры ограниченная растворимость может перейти в неограниченную и наоборот.

Температура, выше или ниже которой жидкости смешиваются между собой в неограниченных количествах, получила название критической температуры растворения.

В отличие от большинства твердых веществ и жидкостей растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Известно, что если оставить в теплом помещении стакан с холодной

водой, то через некоторое время внутренние стенки стакана покрываются пузырьками воздуха. Объясняется это тем, что скорость отрыва молекул растворенного газа от жидкости увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем скорость, с которой молекулы газа ударяются о поверхность жидкости и растворяются в ней.

Таким образом, с повышением температуры растворимость газов в жидкостях уменьшается (табл. 6.1). Растворимости газов в табл. 6.1 выражены числом литров газа (приведенного к нормальным условиям), насыщенного в 1 литре воды.

Таблица 6.1. Растворимость некоторых газов в воде при различных температурах

Газ	Температура, °С			
	0	20	40	60
N ₂	0,024	0,016	0,012	0,01
O ₂	0,049	0,031	0,023	0,019
CO ₂	1,713	0,878	0,53	0,36
Cl ₂	4,6	2,3	1,48	1,24
NH ₃	1176	702	405	214
HCl	525	440	390	340

Влияние давления. В отличие от твердых веществ и жидкостей, на растворимость газов очень сильно влияет давление, под которым находится газ. Действительно, при данной температуре и давлении газ растворяется в жидкости до тех пор, пока скорость отрыва молекул газа от поверхности не станет равной скорости, с которой молекулы газа проникают в жидкость, — тогда устанавливается состояние равновесия, жидкость становится насыщенной газом. Если же давление газа увеличить, например, в два раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при этом новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул газа, очевидно, тоже должна увеличиться в два раза.

В общем виде зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри: *при постоянной температуре растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:*

$$C(X) = K_r \cdot P(X), \quad (6.3)$$

где $C(X)$ — концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л; K_r — постоянная Генри для газа X , моль·л⁻¹·Па⁻¹; $P(X)$ — давление газа X над раствором, Па.

Закоу Генри строго подчиняются только такие газы, растворимость которых сравнительно невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. Для таких газов зависимость (6.3) справедлива вплоть до давления 1 атм с точностью 1-3%.

В свое время Дальтон показал, что растворимость индивидуальных газов, находящихся в смеси с другими, прямо пропорциональна их парциальным давлениям, а не общему давлению смеси. Например, растворимость кислорода в воде примерно вдвое больше, чем растворимость азота (см. табл. 6.1) и, следовательно, растворенный в воде воздух должен быть богаче кислородом, чем атмосферный воздух.

Если считать, что атмосферный воздух содержит по объему 20% кислорода и 80% азота, то при общем давлении в 1 атм парциальное давление кислорода будет равно 0,2 атм а азота — 0,8 атм. При нормальном давлении и температуре 20° в 100 г воды растворяется 3,1 мл кислорода и 1,64 мл азота. Следовательно, при давлении 0,2 атм должно раствориться $3,1 \cdot 0,2 = 0,62$ мл кислорода, измеренных при давлении в 1 атм; азота же при давлении 0,8 атм должно раствориться $1,64 \cdot 0,8 = 1,312$ мл. Таким образом, растворенный в воде воздух будет содержать $0,62 / (1,312 + 0,62) \cdot 100 \approx 32\%$ кислорода, т.е. значительно больше, чем атмосферный воздух. Полученный здесь результат объясняет, в частности, почему рыбы на суше начинают «задышаться» — им просто не хватает кислорода!

Взаимное влияние растворяющихся веществ. В заключение отметим, что если в воде уже растворено какое-либо вещество, то в этом растворе газы растворяются обычно хуже, чем в чистой воде. Наибольшее влияние на растворимость газов в воде оказывают растворенные в ней электролиты; впервые это установил выдающийся русский физиолог И.М. Сеченов. Так, растворимость хлора в водном растворе NaCl значительно меньше, чем в чистой воде, причем она сильно уменьшается с повышением концентрации соли в растворе (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Растворимость Cl₂ при 25 °С в чистой воде и в водных растворах NaCl

Содержание NaCl, моль/1000 г H ₂ O	Растворимость Cl ₂ , моль/1000 г H ₂ O
0	0,0923
0,998	0,0580
2,991	0,0416
3,989	0,0360
4,989	0,0309

Понижение растворимости газов в растворах электролитов обусловлено гидратацией ионов, что влечет за собой уменьшение кон-

центрации свободных молекул воды. Та часть молекул воды, которая связана с ионами электролита, не является растворителем для других веществ.

§ 6.4. Способы выражения концентрации (состава) растворов

Количественный состав раствора чаще всего выражается с помощью понятия «концентрации», под которым понимается содержание растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема.

Договорились растворенное вещество обозначать через X , а растворитель — через S .

Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и мольную долю.

Массовая доля — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Для бинарного раствора:

$$\alpha(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m(S)} = \frac{m(X)}{m}, \quad (6.4)$$

где $\alpha(X)$ — массовая доля растворенного вещества X ; $m(X)$ — масса растворенного вещества X , г; $m(S)$ — масса растворителя S , г; $m = [m(X) + m(S)]$ — масса раствора, г.

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например: $\omega = 0,01$ или $\omega = 1\%$).

Молярная концентрация (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора:

$$C(X) = \nu(X) / V, \quad (6.5)$$

где $C(X)$ — молярная концентрация растворенного вещества X , моль/л; $\nu(X)$ — количество растворенного вещества X , моль; V — объем раствора, л.

Как следует из (6.5), *молярная концентрация выражается в моль/л*. Эта размерность иногда обозначается M , например: запись $2M$ NaOH означает, что речь идет о растворе гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/л.

Мольная доля растворенного вещества — безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$N(X) = \frac{v(X)}{v(X) + v(S)}, \quad (6.6)$$

где $N(X)$ — мольная доля растворенного вещества X ; $v(X)$ — количество растворенного вещества X , моль; $v(S)$ — количество вещества растворителя S , моль.

Нетрудно представить, что сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя равна 1:

$$N(X) + N(S) = 1. \quad (6.7)$$

При решении многих задач полезно переходить от молярной концентрации к массовой доле, мольной доле и т.д. Например, молярная и процентная концентрации взаимосвязаны так:

$$C(X) = 10 \cdot \omega(X) \cdot \rho / M(X), \quad (6.8)$$

$$\omega(X) = C(X) \cdot M(X) / (10 \cdot \rho), \quad (6.9)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества, выраженная в %; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, г/моль; $\rho = m/(1000V)$ — плотность раствора, г/мл.

Очень часто концентрацию *насыщенного* раствора, наряду с вышеперечисленными характеристиками, выражают через так называемый *коэффициент растворимости* или просто *растворимость* вещества.

Отношение массы вещества, образующего *насыщенный* раствор при данной температуре, к массе растворителя называют *коэффициентом растворимости*:

$$k_s = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}. \quad (6.10)$$

Растворимость вещества s показывает максимальную массу вещества, которая может раствориться в 100 г *растворителя*:

$$s = (m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}) \cdot 100. \quad (6.11)$$

§ 6.5. Электролиты и электролитическая диссоциация

Выше было отмечено (§ 6.1), что растворы, проводящие электрический ток, называются *растворами электролитов*.

Известно, что существуют две основные причины прохождения электрического тока через проводники: либо за счет переноса электронов, либо за счет переноса ионов. Электронная проводимость

присуща, прежде всего, металлам. Ионная проводимость присуща многим химическим соединениям, обладающим ионным строением, например, солям в твердом или расплавленном состояниях, а также многим водным и неводным растворам. Все вещества *по их поведению в растворах* принято делить на две категории: а) вещества, растворы которых обладают ионной проводимостью (*электролиты*); б) вещества, растворы которых не обладают ионной проводимостью (*неэлектролиты*). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например, спирты и углеводы.

Оказалось, что растворы электролитов обладают более низкими значениями температуры плавления и более высокими температурами кипения по сравнению с соответствующими значениями для чистого растворителя или для раствора неэлектролита в этом же растворителе. Для объяснения этих фактов шведский ученый С. Аррениус в 1887 г. предложил *теорию электролитической диссоциации*.

Под электролитической диссоциацией понимается распад молекул электролита в растворе с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов — *катионов и анионов*. Например, молекула уксусной кислоты так диссоциирует в водном растворе:



Процесс диссоциации во всех случаях является обратимым, поэтому при написании уравнений реакции диссоциации применяется знак обратимости \rightleftharpoons . Различные электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Полнота распада зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя, температуры.

Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Важным понятием теории диссоциации является понятие о степени диссоциации.

Степенью диссоциации α называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($v'(x)$) к общему числу растворенных молекул ($v(x)$)

$$\alpha = v'(x) / v(x) \quad (6.12)$$

Различные электролиты диссоциируют на ионы в разной степени. Как следует из (6.12), степень диссоциации может изменяться от 0 до 1, от отсутствия диссоциации до полной диссоциации. Степень диссоциации часто выражают в процентах. Необходимо под-

черкнуть, что *при диссоциации электролита происходит увеличение количества частиц в растворе*. Действительно, если в 1 литре раствора находится 1 моль неэлектролита, то число растворенных частиц будет равно числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$). Если же взять 1 моль бинарного электролита (молекула состоит из катиона и аниона), полностью распадающегося на ионы, то число частиц возрастет в два раза.

Степень диссоциации определяется экспериментальным путем по измерению свойств, величина которых зависит от концентрации (электрическая проводимость, давление насыщенного пара растворителя над раствором, температура кипения раствора, температура замерзания раствора и т.д.).

В зависимости от величины степени диссоциации различают слабые и сильные электролиты. К *слабым* электролитам относят вещества, у которых степень диссоциации в 0,1 М растворах меньше 3%; если степень диссоциации в 0,1 М растворе превышает 30%, то такой электролит называют *сильным*. Электролиты, степень диссоциации которых лежит в пределах от 3% до 30%, называются электролитами *средней силы*.

К сильным электролитам относятся почти все соли, некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 _(разб.)) и некоторые основания (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2). К слабым электролитам относится большинство кислот и оснований (H_2S , H_2CO_3 , Al(OH)_3 , NH_4OH).

Степень диссоциации слабого электролита, определенная различными способами (например, по измерению температуры кипения или электропроводности), дает удовлетворительные совпадения. Однако для сильных электролитов определение степени диссоциации различными способами дает разные результаты. Следовательно, величина степени диссоциации не характеризует реальную, «истинную» степень диссоциации, а представляет некоторую кажущуюся величину.

Это обстоятельство, а также ряд других причин привели к тому, что в двадцатых годах XX в. теория Аррениуса была пересмотрена и уточнена, в результате чего была предложена новая теория электролитов, учитывающая электростатическое взаимодействие между ионами. Наибольший вклад в развитие новой теории внес голландский ученый П. Дебай.

Согласно новой электростатической теории электролитов предполагается, что сильные электролиты в разбавленных растворах нацело диссоциированы на ионы, т.е. степень диссоциации $\alpha = 1$. Однако степень диссоциации определяется экспериментально и ока-

зывается, как правило, $\alpha < 1$. Объясняется это тем, что измеряется всегда не истинная, а кажущаяся степень диссоциации.

Например, если из некоторых измерений для какого-то электролита получена величина $\alpha = 0,7$, то по классической теории Аррениуса это объясняется таким образом: в растворе имеется 30% непродиссоциировавших молекул, а 70% молекул образовали свободные, не взаимодействующие ионы. Электростатическая теория объясняет этот факт иначе: если $\alpha = 0,7$, то все молекулы диссоциированы на ионы, но ионы свободны лишь на 70%, остальные 30% ионов «связаны» электростатическими взаимодействиями.

Для сравнительной оценки силы электролитов приводим значения кажущихся степеней диссоциации некоторых электролитов в табл. 6.3 для 0,1 М растворов при 18 °С.

Таблица 6.3. Кажущиеся степени диссоциации водных растворов некоторых веществ

	Формула	α	α , %
Кислоты			
Фтороводородная	HF	0,08	8
Соляная	HCl	0,92	92
Бромоводородная	HBr	0,93	93
Иодоводородная	HI	0,95	95
Серная	H ₂ SO ₄	0,58	58*
Фосфорная	H ₃ PO ₄	0,26	26
Сернистая	H ₂ SO ₃	0,20	20
Азотная	HNO ₃	0,92	92
Уксусная	CH ₃ COOH	0,014	1,4
Угльная	H ₂ CO ₃	0,0017	0,17
Сероводородная	H ₂ S	0,0010	0,1
Основания			
Едкое кали	KOH	0,89	89
Едкий натр	NaOH	0,84	84
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	0,77	77
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	0,013	1,3
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	0,013	1,3
Соли			
Хлорид калия	KCl	0,86	86
Хлорид натрия	NaCl	0,84	84
Хлорид аммония	NH ₄ Cl	0,85	85
Сульфат магния	MgSO ₄	0,45	45

* Данные для двух- и трех- основных кислот относятся к первой ступени диссоциации этих кислот.

Не случайно, что значения α в табл. 6.3 приведены для растворов определенной концентрации и одной и той же температуры. Оказывается, степень диссоциации зависит не только от природы растворителя и природы растворяемого вещества, но также в значительной степени зависит от концентрации раствора и температуры.

Действительно, уравнение реакции диссоциации электролита АК на катионы K^+ и анионы A^- можно в общем виде представить следующим образом:



и степень диссоциации α в данном случае можно выразить отношением молярной концентрации образовавшихся ионов $[K^+]$ или $[A^-]$ к первоначальной молярной концентрации электролита $[AK]_0$, т.е.

$$\alpha = \frac{[K^+]}{[AK]_0} = \frac{[A^-]}{[AK]_0}.$$

Ясно, что с увеличением концентрации раствора степень диссоциации электролита уменьшается. Таким образом, значение степени диссоциации α не постоянно для данного электролита и не может поэтому быть строгой мерой его силы.

В общем виде уравнение реакции диссоциации электролита записывается в виде (6.13)¹. Поскольку в этом случае наблюдается обратимый равновесный процесс, то для прямой (диссоциация молекул на ионы) и обратной реакции (ассоциации, т.е. соединения ионов в молекулы) можно записать скорости реакций:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 \cdot [AK], \\ v_2 &= k_2 \cdot [A^-] \cdot [K^+]. \end{aligned}$$

Диссоциация является обратимым равновесным процессом, поэтому скорости прямой и обратной реакций равны $v_1 = v_2$, и, следовательно, применив закон действующих масс для равновесия, получим константу равновесия, называемую в таких случаях *константой диссоциации*:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A^-] \cdot [K^+]}{[AK]}. \quad (6.14)$$

¹ Формально можно считать, что это уравнение описывает диссоциацию и сильных, и слабых электролитов. В действительности же оно описывает диссоциацию только слабых электролитов, так как при диссоциации сильных электролитов молекулы в растворе практически отсутствуют.

Величина K_1 зависит от природы растворителя и от температуры и не зависит от концентрации растворов.

Таким образом, из уравнения (6.14) видно, что чем больше недиссоциированных молекул, тем меньше величина константы диссоциации электролита; чем меньше недиссоциированных молекул, тем больше значение K . Следовательно, константа диссоциации является более точной характеристикой «силы» электролита, чем степень диссоциации.

Но следует подчеркнуть, что значение константы диссоциации не зависит от концентрации только для слабых электролитов. Значение же константы диссоциации сильных электролитов для разных концентраций различно. Например, для 3 М; 2 М; 1 М; 0,01 М растворов KCl при 25° константы диссоциации соответственно равны 4,31; 3,52; 2,34; 0,536; 0,152.

С другой стороны, константы электролитической диссоциации слабых электролитов постоянны для различных концентраций электролита. Например, константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH для 1 М; 0,1 М; 0,01 М растворов постоянна и равна $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$ (для 25°).

Почему же такая разница в поведении сильных и слабых электролитов?

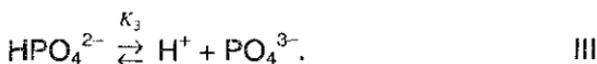
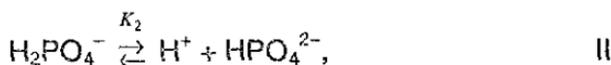
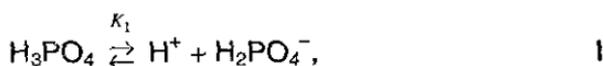
Доказано, что все сильные электролиты диссоциированы в растворе практически нацело, независимо от концентрации их растворов. Но, несмотря на полную диссоциацию, с увеличением концентрации раствора расстояние между ионами уменьшается, а соответственно уменьшается степень гидратации (размеры «водной рубашки» вокруг иона и молекулы), и поэтому электростатическое взаимодействие между положительными и отрицательными ионами электролита возрастает. Следовательно, с увеличением концентрации сильных электролитов уменьшается кажущаяся степень диссоциации, уменьшается константа диссоциации. Наоборот, в разбавленных растворах расстояния между противоположно заряженными ионами больше и взаимодействие между этими ионами мало, поэтому степень диссоциации электролитов при разбавлении растворов повышается.

Однако при очень высоких концентрациях отклонения могут наблюдаться даже у слабых электролитов.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато — вначале от молекулы отщепляется один из ионов, затем другой и т.д. Каждая ступень диссоциации характеризуется своим значением константы диссоциации.

В случае диссоциации многоосновных кислот легче всего отщепляется первый водородный ион, каждый последующий ион водорода отщепляется уже труднее, так как возрастает заряд аниона, притяжение которого приходится преодолевать отщепляющемуся иону водорода, к тому же диполь воды может атаковать ион только противоположно заряженным концом.

Например, запишем уравнение электролитической диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 по стадиям:



Из вышеизложенной теории следует ожидать, что константы диссоциации ортофосфорной кислоты на каждой из стадий должны существенно отличаться, причем таким образом, что $K_1 > K_2 > K_3$ (т.е. легкость диссоциации на каждой последующей стадии будет уменьшаться).

И действительно, константа диссоциации ортофосфорной кислоты по *первой стадии* равна:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,6 \cdot 10^{-3},$$

по *второй стадии*

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 5,9 \cdot 10^{-8},$$

по *третьей стадии*

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 3,5 \cdot 10^{-13},$$

(все данные приведены для 25°C).

Значения этих констант диссоциации (K_1 , K_2 , K_3) ясно показывают, почему в растворах ортофосфорной кислоты наряду с непродиссоциировавшими молекулами H_3PO_4 достаточно много ионов H_2PO_4^- , очень мало ионов HPO_4^{2-} и ничтожно мало ионов PO_4^{3-} .

По первой ступени диссоциации ортофосфорная кислота — средней силы, по второй — слабая, а по третьей — очень слабая. По второй ступени диссоциации ортофосфорная кислота является более слабой, чем угольная; константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени диссоциации при 25°C равна

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,4 \cdot 10^{-7},$$

а по третьей ступени диссоциации — даже более слабой, чем сероводородная

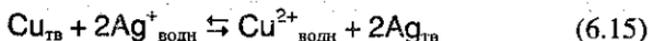
$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 6,0 \cdot 10^{-8}.$$

В таблице 6.4 представлены численные значения констант равновесия для некоторых процессов. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-14} до 10^{15} .

Таблица 6.4. Константы равновесия для некоторых растворов электролитов

Уравнение реакции	Выражение для константы равновесия	Значение K при 25 °C
$Cu_{(тв)} + 2Ag^+_{(водн)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(водн)} + 2Ag_{(тв)}$	$K^1 = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$	$2 \cdot 10^{15}$
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+_{(водн)} + H_2PO_4^-$	$K_1 = \frac{[H^+] [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+_{(водн)} + HPO_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[H^+] [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+_{(водн)} + PO_4^{3-}$	$K_3 = \frac{[H^+] [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$
$H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons H^+_{(водн)} + OH^-_{(водн)}$	$K^1 = [H^+] [OH^-]$	$1 \cdot 10^{-14}$
$CH_3C(=O)OH_{(водн)} \rightleftharpoons H^+_{(водн)} + \left[CH_3C(=O)O^- \right]_{(водн)}$	$K = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$AgCl_{(тв)} \rightleftharpoons Ag^+_{(водн)} + Cl^-_{(водн)}$	$K^1 = [Ag^+] [Cl^-]$	$1,7 \cdot 10^{-10}$

Например, высокое значение константы равновесия K для реакции



означает, что если в раствор, содержащий ионы серебра Ag^+ , внести металлическую медь, то в момент достижения равновесия концен-

трация ионов меди $[Cu^{2+}]$ намного больше, чем квадрат концентрации ионов $[Ag^+]^2$.

Напротив, низкое значение K в реакции



говорит о том, что к моменту достижения равновесия растворилось очень малое количество хлорида серебра.

Обратим особое внимание на форму записи выражений для констант равновесия (второй столбец табл. 6.4). Если концентрации некоторых реагентов существенно не изменяются в процессе реакции, то они не записываются в выражении для константы равновесия (в табл. 6.4 такие константы обозначены K^1).

Например, для реакции (6.15) вместо выражения

$$K = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [Ag]^2}{[Ag^+]^2 \cdot [Cu]}$$

в табл. 6.4 мы находим выражение

$$K^1 = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = K \cdot \frac{[Cu]}{[Ag]^2}.$$

Это объясняется тем, что концентрации металлических меди и серебра введены в константу равновесия. Концентрации меди и серебра определяются их плотностью и не могут быть изменены. Поэтому эти концентрации нет смысла учитывать при расчете константы равновесия.

Аналогично объясняется выражение константы равновесия при растворении $AgCl$.

Константы диссоциации малорастворимых солей и гидроксидов металлов принято называть *произведением растворимости* (обозначается ПР). Более подробно понятие ПР рассмотрено в § 6.6.

Для реакции диссоциации воды



в табл. 6.4 приведено выражение

$$K^1 = [H^+][OH^-] = K [H_2O], \quad (6.18)$$

а не

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Концентрация воды во время реакций в водных растворах практически не изменяется и вводится в константу равновесия.

Ионное произведение воды. рН раствора. В табл. 6.4 приведено значение $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$. Указанную константу для воды называют *ионным произведением воды*, которое зависит только от температуры.

Согласно реакции (6.17), при диссоциации воды на каждый ион H^+ образуется один ион OH^- , следовательно, в чистой воде концентрации этих ионов одинаковы: $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Таковы концентрации ионов H^+ и OH^- в чистой воде. Рассмотрим, как изменится концентрация при добавлении других веществ, например соляной кислоты, которая диссоциирует в воде на ионы H^+ и Cl^- . Концентрация ионов H^+ в растворе станет увеличиваться, но ионное произведение воды от концентрации не зависит — в таком случае уменьшается концентрация $[OH^-]$.

Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. *Концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.*

Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов H^+ . В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы не писать числа с показателем степени, *кислотность раствора часто выражают через отрицательный логарифм концентрации ионов водорода*, называя эту величину водородным показателем и обозначая ее рН:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (6.19)$$

Величина рН впервые была введена датским химиком С. Серенсоном. Буква «р» — начальная от датского слова *potenz* (степень), «Н» — символ водорода.

В кислых растворах $pH < 7$, в нейтральных $pH = 7$, в щелочных $pH > 7$.

Взаимосвязь между константой и степенью диссоциации. Нетрудно установить связь между константой и степенью диссоциации электролита. Возьмем один моль уксусной кислоты, содержащийся в V л раствора. Примем степень ее диссоциации равной α . Тогда количество вещества уксусной кислоты, распавшейся на ионы, будет

равно α , а количество вещества не распавшейся на ионы кислоты будет равно $(1 - \alpha)$. Равновесные концентрации ионов и молекул, образующихся при диссоциации уксусной кислоты (уравнение (6.11')) будут соответственно равны:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha / V, [\text{H}^+] = \alpha / V \text{ и } [\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) / V.$$

Подставив эти значения в уравнение (6.14), получим

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V} \quad (6.20)$$

Поскольку молярная концентрация равна $C = 1/V$, то

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \quad (6.21)$$

Уравнения (6.20) и (6.21) являются математическим выражением закона разведения В. Оствальда (1888 г.), согласно которому константа диссоциации электролита не зависит от разведения раствора.

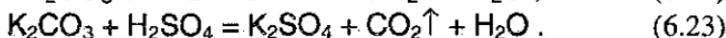
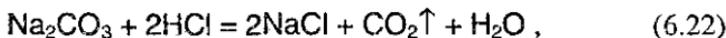
§ 6.6. Ионные уравнения реакций

Поскольку электролиты в растворах образуют ионы, то для отражения сущности реакций часто используют так называемые *ионные уравнения*, подчеркивающие тот факт, что в растворах происходят реакции не между молекулами, а между ионами.

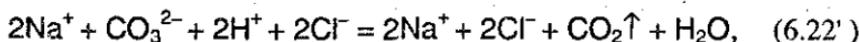
Согласно теории диссоциации при реакциях в растворах электролитов возможны два варианта:

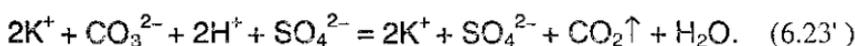
1. Образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы.
2. Одно (или несколько) из образующихся веществ — газ, осадок или слабый электролит (хорошо растворимый в воде).

Например, рассмотрим две реакции:

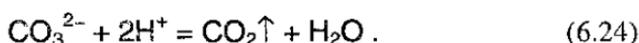


В ионной форме уравнения (6.22) и (6.23) запишутся следующим образом:





Молекула воды записывается здесь в недиссоциированной форме потому, что является очень слабым электролитом. неполярные молекулы CO_2 плохо растворимы в воде и удаляются из сферы реакции. Одинаковые ионы в обеих частях уравнений (6.22') и (6.23') сокращают и оба уравнения преобразуют в одно *сокращенное ионное уравнение* взаимодействия карбонатов с кислотами:



Очевидно, что при взаимодействии карбонатов с *любой* кислотой реакция будет описываться уравнением (6.24). Следовательно, *ионное уравнение, в отличие от молекулярного, относится не к одной какой-нибудь реакции между конкретными веществами, а к целой группе аналогичных реакций*. В этом его большая практическая ценность — именно поэтому широко используются *качественные реакции* на различные ионы.

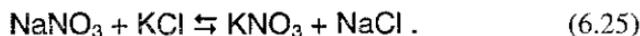
Так, например, используя ионы серебра Ag^+ , можно обнаружить в растворе ионы галогенов, и наоборот.

Направление протекания реакций. Вышеизложенное позволяет сформулировать *правило*, которым руководствуются при изучении процессов, протекающих в растворах электролитов.

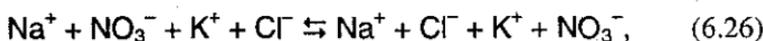
Реакции между ионами в растворах электролитов идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

В учебной литературе утвердилось мнение, что сформулированное правило «срабатывает» во всех случаях без исключения. *Необходимо подчеркнуть, что это не всегда так.*

Рассмотрим реакцию между растворами нитрата натрия и хлорида калия. В молекулярной форме уравнение этого процесса можно записать:

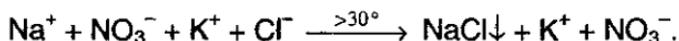


Так как все исходные и образующиеся вещества в этой реакции хорошо растворимы и в растворе существуют в виде ионов, то хотя взаимодействие заряженных частиц и наблюдается (например, $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NaCl}$), но оно будет полностью обратимо. Поэтому ионное уравнение реакции (6.25) запишется как обратимая равновесная реакция:



из которой видно, что в растворе до и после смешения солей находятся только ионы Na^+ , NO_3^- , K^+ и Cl^- . Следовательно, можно сделать вывод, что в данном случае реакция практически не идет. Кажется бы, этот пример полностью подтверждает «правило»: если образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимы в воде, то реакция практически не идет. Но это не всегда так.

Все сказанное выше относится к разбавленным растворам солей, и совершенно иная картина наблюдается в случае их насыщенных растворов. Сравните кривые растворимости всех указанных солей (см. рис. 6.2). Из этого рисунка видно, что ниже 22°C самая низкая растворимость у KNO_3 , приблизительно при 30°C (и выше) наименьшая растворимость у хлорида натрия. Поэтому, если не учитывать этого, то формально мы вправе были ожидать равновесия (6.26) и при смешивании горячих насыщенных растворов KCl и NaNO_3 . Однако в действительности из всех четырех веществ хлорид натрия обладает наименьшей растворимостью и выпадает в осадок. В лабораторной практике для получения нитрата калия берут эквивалентные количества NaNO_3 и KCl , растворяют в горячей воде и выкристаллизовывают NaCl при температуре выше 30°C . При этом равновесие реакции (6.26) смещается вправо, т.е.



После отделения кристаллов NaCl полученный раствор охлаждают ниже 22°C для кристаллизации KNO_3 .

Обратите также внимание на реакции, которые лежат в основе производства соды методом Сольвэ ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$); хлорид аммония хорошо растворим в воде, а NaHCO_3 при охлаждении насыщенного раствора относительно мало растворим в воде.

Таким образом, процессы, обратимые в определенных условиях (разбавленные растворы), в иных условиях (горячие или охлажденные насыщенные растворы) могут стать необратимыми вследствие выделения осадка. И только с учетом этого обстоятельства сформулированное выше правило нужно применять на практике.

Можно сказать и так: сформулированное выше правило на качественном уровне позволяет судить о возможности протекания реакции. Для того, чтобы более строго судить о таких возможностях, необходимо привлекать количественные характеристики, такие, например, как рассмотренные выше в § 6.5 константы диссоциации

труднорастворимых веществ, названные *произведением растворимости*.

Произведение растворимости. Растворение твердого вещества в воде прекращается тогда, когда образуется насыщенный раствор, т.е. устанавливается равновесие между твердым веществом и частицами того же вещества, находящимися в растворе. Так, например, в насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие:



Мы еще раз напомним, почему выражение для константы равновесия процесса (1) и для всех других аналогичных процессов, когда в реакции участвуют твердые вещества, записывается именно в форме

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-], \quad (6.28)$$

а не таким образом

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}. \quad (6.29)$$

Скорости двух противоположно направленных процессов — растворения и кристаллизации — пропорциональны площади поверхности твердого вещества. При достижении равновесия, когда эти скорости уравниваются, площади поверхности твердого вещества взаимно сокращаются. Именно поэтому концентрация твердого вещества не записывается в выражении для константы равновесия.

Таким образом, *в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре*. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться, называется она *произведением растворимости* и обозначается специальным термином ПР.

Следовательно, выражение (6.28) в таком случае нужно записать

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]. \quad (6.28')$$

Зная величины произведений растворимости, можно решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии.

В табл. 6.5 приведены величины ПР некоторых малорастворимых соединений.

Произведение растворимости для данного соединения можно определить по результатам измерения его растворимости, и, наоборот, зная ПР соединения, можно вычислить его растворимость.

Таблица 6.5. Произведение растворимости (ПР)
некоторых веществ при 25 °С*

Соединения	ПР	Соединения	ПР
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	SrCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	HgS	$\sim 10^{-52}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Zn(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Cu ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-48}$
Al(OH) ₃	$5,0 \cdot 10^{-33}$	CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$	CuBr	$5,9 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-8}$	BaCrO ₄	$8,5 \cdot 10^{-11}$
SrSO ₄	$7,6 \cdot 10^{-7}$	PbCrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-16}$

* Величины ПР обычно приводят в безразмерном виде. Однако нужно помнить, что ПР всегда определяются по концентрациям ионов, выраженным в моль/л.

Например, по данным табл. 6.5 нужно вычислить растворимость AgCl. Обозначим искомую растворимость AgCl через s , тогда равновесные концентрации Ag⁺ и Cl⁻ также должны быть равны s , т.е.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}] = s.$$

Тогда согласно уравнению (6.28')

$$\begin{aligned} \text{ПР} &= s \cdot s = s^2, \\ s^2 &= 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 / \text{л}^2; \quad s = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л}, \\ \text{или } s &= 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л} \cdot 143,5 \text{ г} = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ г} / \text{л}. \end{aligned}$$

Произведение растворимости нельзя путать с произведением концентраций ионов, т.е. с произведением ионных концентраций, которые могут существовать в ненасыщенном растворе. Значение ПР есть произведение *равновесных* концентраций ионов.

Рассмотрим два примера, чтобы, пользуясь данными табл. 6.5, показать, в каких случаях образуется осадок.

1. Смешаны равные объемы 0,02 М раствора CaCl₂ и 0,0002 М раствора K₂SO₄.

2. Смешаны равные объемы 0,02 М раствора CaCl₂ и 0,02 М раствора K₂SO₄.

Образуется ли осадок CaSO₄ в обоих случаях или в каком-либо одном, если смешение растворов происходит при 25 °С?

Полученные растворы содержат ионы Ca²⁺ и SO₄²⁻, поэтому принципиально возможно образование твердого осадка CaSO₄. Чтобы отвечать на этот вопрос однозначно, мы используем значение произведения растворимости CaSO₄. В первом случае концентра-

ция ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} после смешения растворов станут равны следующим величинам:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,02 / 2 = 0,01 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0002 / 2 = 0,0001 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, концентрация каждого из ионов уменьшалась вдвое по сравнению с исходным раствором, так как были смешаны равные объемы.

Вычислим теперь произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , присутствующих в первом растворе:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-6}.$$

Полученное значение произведения концентраций меньше значения растворимости CaSO_4 (произведение равновесных концентраций), равного $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, в первом случае осадок CaSO_4 не образуется. Концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} после смешения растворов во втором случае равны

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,02 / 2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,02 / 2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Произведение концентраций этих ионов в таком случае $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-4}$ превышает значение $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-6}$, поэтому во втором случае осадок CaSO_4 выпадает.

В заключение подчеркнем, что в общем случае произведение растворимости PP есть произведение равновесных концентраций ионов с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов, например:

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-], \quad \text{PP}_{\text{Al(OH)}_3} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3,$$

$$\text{PP}_{\text{As}_2\text{S}_3} = [\text{As}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3.$$

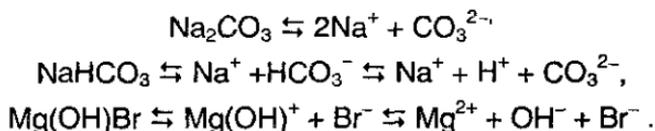
Кислоты, соли и основания в свете теории диссоциации электролитов. В терминах теории диссоциации общеприняты следующие определения для перечисленных в подзаголовке веществ.

Кислотой называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из положительных ионов *только ионы водорода* H^+ .

Основанием называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов *только гидроксид-ионы* OH^- .

В соответствии с этим определениями к кислотам относятся, например, HBr или H_3PO_4 , а к основаниям — KOH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода и гидроксид-ионы, например:



В соответствии с данным определением, соли делятся на *средние* (Na_2CO_3), *кислые* (NaHCO_3) и *основные* ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$).

Сегодня известно, что в рамки приведенных определений не укладываются многие вещества, в том числе и такие известные, как аммиак NH_3 или анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (и то, и другое — основания) и др. Современные определения кислот, оснований и солей рассмотрены в главе 9.

§ 6.7. Гидролиз солей

Выше показано, что реакция чистой воды является нейтральной ($\text{pH} = 7$). Водные растворы кислот и оснований имеют, соответственно, кислую ($\text{pH} < 7$) и щелочную ($\text{pH} > 7$) реакцию. Практика, однако, показывает, что не только кислоты и основания, но и соли могут иметь щелочную или кислую реакцию — причиной этого является *гидролиз солей*.

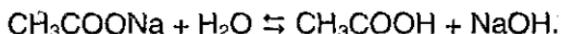
Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (или кислая соль), и основание (или основная соль), называется гидролизом солей.

Рассмотрим гидролиз солей следующих основных типов:

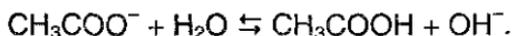
1. *Соли сильного основания и сильной кислоты* (например, KBr , NaNO_3) при растворении в воде *не гидролизуются*, и раствор соли имеет нейтральную реакцию.

2. *Соли сильного основания и слабой кислоты*, например KClO , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaCN , Na_2S , K_2SiO_3 .

Запишем уравнение гидролиза ацетата натрия:



В результате реакции образовался слабый электролит — уксусная кислота. В ионном виде этот процесс можно записать так:

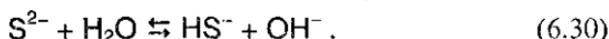


Таким образом, раствор CH_3COONa проявляет щелочную реакцию.

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:



или в ионной форме



Процесс (6.30) отражает гидролиз Na_2S по первой ступени. Чтобы гидролиз прошел полностью, как правило, увеличивают температуру процесса:



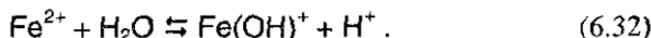
Таким образом, при растворении в воде соли *сильного основания* и *слабой кислоты* раствор приобретает *щелочную* реакцию вследствие гидролиза.

3. *Соли слабого основания и сильной кислоты*, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , CuBr_2 , NH_4Cl .

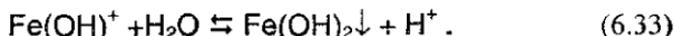
Рассмотрим гидролиз хлорида железа (II):



В ионном виде этот процесс можно записать так:

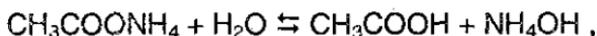


По второй ступени гидролиз протекает следующим образом:

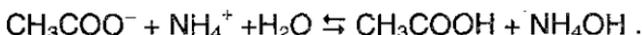


Из реакций (6.31)-(6.32) ясно, что в результате гидролиза солей *слабого основания* и *сильной кислоты* раствор приобретает *кислую* реакцию.

4. *Соли слабого основания и слабой кислоты*, например Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При растворении в воде таких солей образуются малодиссоциирующие кислота и основание:



или в ионном виде:



Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания. Другими словами, водные растворы таких солей могут иметь нейтральную, кислую или щелочную реакцию в зависимости от констант диссоциации образующихся кислот и оснований.

Так, при гидролизе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K = 6,3 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации уксусной кислоты ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

§ 6.8. Коллоидные растворы

Выше мы указывали (§ 6.1), что в настоящей главе в основном рассматриваются так называемые истинные растворы, представляющие собой гомогенные смеси, состоящие по меньшей мере из двух компонентов. Частицы, из которых состоят такие растворы, обычно настолько малы, что их нельзя увидеть; это атомы, молекулы или ионы, и диаметр их обычно не превышает 5 нм (т.е. $5 \cdot 10^{-9}$ м).

Суспензией (взвесью) называют гетерогенную смесь двух компонентов. Она состоит из более крупных частиц одного компонента, взвешенных в среде другого компонента. По истечении некоторого времени частицы суспензии осаждаются на дно сосуда. Суспендированные (взвешенные) частицы обычно имеют диаметр порядка 1000 нм (т.е. 10^{-6} м или 1 мкм) и больше.

Промежуточное место между истинными растворами и суспензиями занимают коллоидные дисперсии (коллоидные растворы или просто коллоиды). Коллоиды состоят из прерывной фазы, называемой дисперсионной фазой, и непрерывной фазы, называемой дисперсионной средой.

Коллоиды отличаются от суспензий размерами диспергированных частиц. Коллоидные частицы имеют диаметр приблизительно от 1 до 500 нм. Коллоидные частицы не осаждаются, и их нельзя отделить от дисперсионной среды обычными методами, такими, как фильтрование либо центрифугирование.



Рис. 6.5. Дым — это коллоидная дисперсия твердых частиц в воздухе. Дисперсная фаза дыма — твердые частицы. Непрерывная фаза — воздух.



Рис. 6.6. Фруктовое желе, потребляемое в пищу, представляет собой коллоид.

Коллоиды классифицируются в соответствии с тем, каковы исходные фазовые (физические) состояния их составных частей. Эта классификация представлена в табл. 6.6.

Эффект Тиндаля. Если пропустить луч света через коллоидную дисперсию, свет частично рассеивается в ней. Это явление носит название *эффект Тиндаля*. С эффектом Тиндаля знаком всякий, кто наблюдал, как луч солнечного света проникает в темную и пыльную комнату либо как луч кинопроектора проходит через накуренное помещение. Если внимательно наблюдать за таким лучом света, можно различить в нем беспорядочные движения крохотных светящихся «искорок» (явление *опалесценции*).

Таблица 6.6. Разновидности коллоидов

Название коллоида	Дисперсная фаза	Непрерывная фаза	Примеры
Аэрозоль	Жидкая	Газообразная	Туман, облака, дымка, распыленные краски и инсектициды
	Твердая	Газообразная	Дым, пыль
Пена	Газообразная	Жидкая	Взбитые сливки, мыльная пена
Золь	Твердая	Жидкая	Краски, взвесь гидроксида магния
Твердый золь	Твердая	Твердая	Сплавы
Твердая пена	Газообразная	Твердая	Полиуретан
Эмульсия	Жидкая	Жидкая	Молоко, майонез
Гель	Жидкая	Твердая	Желе, желатин

Примеры, представленные на рис. 6.5-6.6 и в табл. 6.6, показывают, насколько широко коллоидные системы распространены в природе и какую громадную роль они играют в человеческой жизни.

§ 6.9. Задачи с решениями

Задача 35. Найдите молярную концентрацию 30%-ной серной кислоты (плотность раствора 1,22 г/мл).

Решение. Поскольку молярная концентрация и массовая доля растворенного вещества не зависят от общей массы раствора, мы можем выбрать любое удобное количество раствора, например, 1 л. Масса раствора равна $1000 \cdot 1,22 = 1220$ г. Найдем количество серной кислоты в этом растворе: $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1220 \cdot 0,3/98 = 3,73$ моль. Молярная концентрация серной кислоты равна:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{р-ра}) = 3,73 / 1 = 3,73 \text{ моль/л.}$$

Ответ. 3,73 моль/л H_2SO_4 .

Задача 36. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °С водном растворе равна 8,44%. Вычислите массу сульфата калия, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

Решение. Обозначим $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = x$ г, тогда $m(\text{р-ра}) = 100 + x$, а массовая доля K_2SO_4 равна:

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = x/(100+x) = 0,0844 \text{ (по условию),}$$

откуда $x = 9,22$ г.

Ответ. 9,22 г K_2SO_4 .

Задача 37. В 100 мл воды растворили 20 г пентагидрата сульфата меди (II). Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Для определения массовой доли вещества надо найти две величины: массу вещества и массу раствора. В данном случае масса раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 100 + 20 = 120 \text{ г.}$$

Для определения массы вещества надо найти, сколько безводной соли CuSO_4 ($M = 160$) содержится в 20 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 250$). Легче всего это сделать через количество вещества:

$$v(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20/250 = 0,08 \text{ моль} = v(\text{CuSO}_4).$$

Масса безводной соли равна:

$$m(\text{CuSO}_4) = 0,08 \cdot 160 = 12,8 \text{ г.}$$

Массовая доля сульфата меди (II) равна:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = 12,8/120 = 0,107, \text{ или } 10,7\%.$$

Ответ. 10,7% CuSO_4 .

Задача 38. Сколько граммов нитрата серебра выпадает в осадок из 10 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 20 °С? Растворимость AgNO_3 составляет 635 г при 80 °С и 228 г при 20 °С.

Решение. Найдем состав исходного раствора. Массовая доля вещества в насыщенном растворе (ω) связана с растворимостью (s) соотношением:

$$\omega = s/(s+100).$$

При 80 °С $\omega(\text{AgNO}_3) = 635/735 = 0,864$. $m(\text{AgNO}_3) = 10 \cdot 0,864 = 8,64 \text{ г.}$

Пусть при охлаждении выпало x г AgNO_3 . Тогда масса конечного раствора равна $10-x$, а массовая доля соли в охлажденном растворе равна:

$$\omega(\text{AgNO}_3) = (8,64-x) / (10-x) = 228/328,$$

откуда $x = 5,54 \text{ г.}$

Ответ. 5,54 г AgNO_3 .

Задача 39. Гексагидрат сульфата цинка и моногидрат сульфата цинка смешали в соотношении 1:3 по массе. Какую массу такой

смеси нужно растворить в 5 моль воды для получения 15%-ного раствора сульфата цинка?

Решение. Пусть искомая масса смеси равна x г, тогда $m(\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,25x$ г, $m(\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,75x$ г. Найдем теперь массу безводного сульфата цинка в составе этой смеси:

$$\begin{aligned}v(\text{ZnSO}_4) &= v(\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + v(\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \\ &= 0,25x/269 + 0,75x/179 = 0,00512x.\end{aligned}$$

$m(\text{ZnSO}_4) = 0,00512x \cdot 161 = 0,824x$. Масса полученного раствора равна 90 г (масса воды) + x г (масса смеси), а массовая доля сульфата цинка составляет

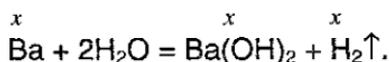
$$\omega(\text{ZnSO}_4) = 0,824x/(x + 90) = 0,15,$$

откуда $x = 20,0$ г.

Ответ. 20,0 г.

Задача 40. Какое количество бария нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-ный раствор гидроксида бария?

Решение. Барий растворяется в воде по уравнению



Пусть в реакцию вступило x моль Ba, тогда образовалось по x моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($M=171$) и H_2 . Масса вещества $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе составляет $171x$, а масса раствора равна:

$$\begin{aligned}m(\text{р-ра}) &= 1000 + m(\text{Ba}) - m(\text{H}_2) = \\ &= 1000 + 137x - 2x = 1000 + 135x.\end{aligned}$$

Массовая доля гидроксида бария равна:

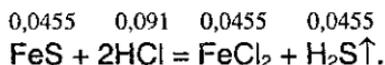
$$\omega(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 171x/(1000 + 135x) = 0,02,$$

откуда $x = 0,119$.

Ответ. 0,119 моль Ba.

Задача 41. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при действии 25 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4,0 г сульфида железа (II).

Решение. Сульфид железа (II) растворяется в соляной кислоте по уравнению



$m(\text{p-ра HCl})=25 \cdot 1,1=27,5$ г. $m(\text{HCl})=27,5 \cdot 0,2=5,5$ г. $v(\text{HCl})=5,5/36,5=$
 $=0,151$. $v(\text{FeS})=4,0/88=0,0455$. FeS находится в недостатке, и расчет
 по уравнению реакции надо вести по FeS.

В результате реакции образуется по 0,0455 моль FeCl₂ (массой
 0,0455·127=5,78 г) и H₂S (массой 0,0455·34=1,55 г), и расходуется
 0,091 моль HCl. В растворе останется 0,151–0,091=0,06 моль HCl
 массой 0,06·36,5 = 2,19 г.

Масса образовавшегося раствора равна:

$$m(\text{p-ра}) = 27,5 + m(\text{FeS}) - m(\text{H}_2\text{S}) = 27,5 + 4,0 - 1,55 = 30,0 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ в растворе:

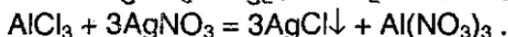
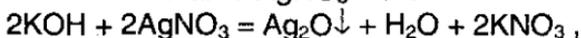
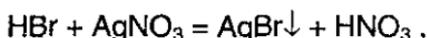
$$\omega(\text{FeCl}_2) = 5,78 / 30,0 = 0,193, \text{ или } 19,3\%,$$

$$\omega(\text{HCl}) = 2,19 / 30,0 = 0,073, \text{ или } 7,3\%.$$

Ответ. 19,3% FeCl₂, 7,3% HCl.

Задача 42. Как одним реагентом различить водные растворы
 HBr, NaF, KOH, AlCl₃? Напишите уравнения соответствующих ре-
 акций и укажите их признаки.

Решение. Удобный реактив для распознавания различных солей
 — нитрат серебра, который с различными ионами образует осадки
 разного цвета.

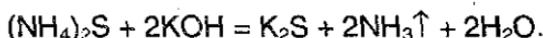


AgBr — желтоватый осадок, Ag₂O — черно-бурый, AgCl — белый. С
 фторидом натрия реакция не идет, поскольку фторид серебра рас-
 творим в воде.

Задача 43. Как можно доказать примесь сульфида аммония в
 растворе сульфата натрия?

Решение. Необходимо доказать наличие в растворе ионов, обра-
 зующих сульфид аммония, — NH₄⁺ и S²⁻.

Качественная реакция на ион аммония — выделение газа при ре-
 акции со щелочью при нагревании:



Качественная реакция на ион S²⁻ — выделение черного осадка
 PbS при реакции с Pb(NO₃)₂ в данном случае не годится, поскольку в
 присутствии сульфата натрия образуется большое количество другого

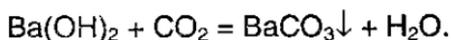
осадка — PbSO_4 . Поэтому для доказательства присутствия ионов S^{2-} можно использовать другую реакцию, а именно — выделение дурно пахнущего газа при действии на сульфиды сильных кислот:



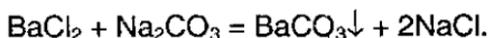
Задача 44. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{BaCO}_3 + \text{NaCl}$;
- 3) $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Решение. 1) Карбонат бария образуется при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида бария:



2) Это — типичная обменная реакция между двумя солями, в результате которой одна из образующихся солей выпадает в осадок:



3) Данная реакция может протекать при нейтрализации кислой соли одного из металлов (бария или кальция) гидроксидом другого металла:



§ 6.10. Задачи для самостоятельного решения

201. В воде растворили 11,2 г гидроксида калия, объем раствора довели до 257 мл. Определите молярную концентрацию раствора.

202. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-ного раствора, плотность которого равна 1,063 г/мл?

203. Смешали 250 г 10%-ного и 750 г 15%-ного растворов глюкозы. Вычислите массовую долю глюкозы в полученном растворе.

204. 1 мл 25%-ного раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

205. Имеется 30%-ный раствор азотной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Какова молярная концентрация этого раствора?

206. Растворимость хлорида натрия при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $36,0\text{ г}$ в 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.

207. Массовая доля нитрата серебра в насыщенном при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ водном растворе равна $69,5\%$. Вычислите массу этой соли, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

208. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 10 моль воды приходилось 1 моль хлороводорода?

209. Чему равна массовая доля серной кислоты в растворе, в котором числа атомов водорода и кислорода равны между собой?

210. Какой объем формальдегида (при н.у.) нужно растворить в воде, чтобы получить 1 л формалина (40% -ный раствор формальдегида с плотностью $1,11\text{ г/мл}$)?

211. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10% -ного раствора NaCl (плотность $1,07\text{ г/мл}$). Определите молярную концентрацию полученного раствора.

212. Рассчитайте мольные доли спирта и воды в 96% -ном растворе этилового спирта.

213. Сколько граммов нитрата бария выделится из раствора, насыщенного при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и охлажденного до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, если во взятом растворе было 50 мл воды? Растворимость нитрата бария при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $5,0\text{ г}$, а при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $34,2\text{ г}$.

214. Сколько граммов сульфата калия выпадает в осадок из 400 г раствора, насыщенного при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, при охлаждении его до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$? Растворимость K_2SO_4 составляет $21,4\text{ г}$ при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $11,1\text{ г}$ при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

215. Какова будет массовая доля азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96% -ного раствора HNO_3 (плотность $1,5\text{ г/мл}$) прилить 30 мл 48% -ного раствора HNO_3 (плотность $1,3\text{ г/мл}$)?

216. Определите молярную концентрацию азотной кислоты, полученной смешиванием 40 мл 96% -ного раствора HNO_3 (плотность $1,5\text{ г/мл}$) и 30 мл 48% -ного раствора HNO_3 (плотность $1,3\text{ г/мл}$), если полученный раствор имеет плотность $1,45\text{ г/мл}$.

217. При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении в одном объеме воды растворяется 450 объемов хлороводорода. Вычислите массовую до-

лю вещества в насыщенном при этой температуре растворе (предполагаем, что при растворении хлороводорода объем раствора не изменяется). Как получить более концентрированный раствор?

218. 100 л хлороводорода, измеренные при нормальных условиях, растворены в 1 л воды. Полученный раствор занимает объем 1,09 л. Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе и молярную концентрацию этого раствора.

219. Рассчитайте объем концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/мл), содержащей 38% хлороводорода, необходимый для приготовления 1 л 2 М раствора.

220. Колба заполнена сухим хлороводородом при нормальных условиях. Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю хлороводорода в растворе.

221. В каком соотношении по объему смешали 4,20%-ный раствор NaOH (плотность 1,045 г/мл) и раствор того же вещества с концентрацией 6,12 моль/л (плотность 1,22 г/мл), если при этом получился 10,10%-ный раствор?

222. В 100 г воды при 0 °С растворяется 127 г бромид марганца. Массовая доля этой соли в насыщенном при 40 °С растворе равна 62,8%. Насыщенный при 0 °С раствор массой 250 г нагрели до 40 °С. Какую массу бромида марганца можно дополнительно растворить в этом растворе?

223. Через 1 л раствора аммиака с массовой долей, равной 10% (плотность 0,96 г/мл), пропустили 10 л аммиака (н.у.). Вычислите массовую долю аммиака в образовавшемся растворе.

224. К насыщенному раствору карбоната натрия (растворимость 21,5 г в 100 г воды) добавили раствор того же вещества с молярной концентрацией 0,960 моль/л (плотность 1,095 г/мл). В каком диапазоне может находиться значение массовой доли карбоната натрия в получившемся растворе?

225. Какой объем раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 1,98 моль/л (плотность 1,015 г/мл) был добавлен к 10 мл 40,2%-ного раствора того же вещества (плотность 1,050 г/мл), если при этом получился 27,2%-ный раствор (плотность 1,035 г/мл)?

226. Через 250 г 5,75%-ного раствора аммиака пропустили 10,5 л аммиака (20 °С, 101 кПа), при этом получился раствор с плотностью 0,963 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

227. Растворимость аммиака равна при 0 °С 1300 объемов в 1 объеме воды, а при 30 °С — 595 объемов в 1 объеме воды. Как изменится масса 250 г насыщенного при 0 °С раствора при его нагревании до 30 °С (испарением воды пренебречь, давление 101 кПа).

228. Кристаллогидрат сульфата меди (кристаллизуется с пятью молекулами воды) массой 5 г растворили в воде количеством 5 моль. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

229. Какую массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 40 кг 20%-ного раствора сульфата меди (II)?

230. При растворении вещества в соляной кислоте масса раствора уменьшилась. Напишите уравнение данной реакции.

231. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100 мл 8%-ного раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

232. Из 500 г 40%-ного раствора сульфата железа (II) при охлаждении выпало 100 г его кристаллогидрата (кристаллизуется с 7 молекулами воды). Какова массовая доля вещества в оставшемся растворе?

233. Какую массу тетрагидрата нитрата кальция нужно растворить в 75 г 2%-ного раствора нитрата кальция для получения раствора с молярной концентрацией 0,948 моль/л (плотность 1,11 г/мл)?

234. Массовые доли пентагидрата сульфата марганца и моногидрата сульфата марганца в их смеси равны между собой. Какая максимальная масса этой смеси может раствориться в 8 моль воды? Растворимость безводного сульфата марганца равна 65 г в 100 г воды.

235. Из 300 г насыщенного при 40 °С раствора хлорида цинка (растворимость 452,5 г в 100 г воды) при охлаждении до 0 °С выпало 254 г кристаллогидрата, а массовая доля соли в растворе снизилась до 73,1%. Установите формулу кристаллогидрата.

236. К 400 мл раствора дихромата натрия с концентрацией 0,238 моль/л (плотность 1,041 г/мл) добавили 40 г кристаллогидрата этой соли. Массовая доля соли в растворе стала равной 13,17%. Установите состав кристаллогидрата.

237. Из 600 г раствора карбоната калия с молярной концентрацией 6,72 моль/л (плотность 1,6 г/мл), нагретого до 80 °С, при охлаждении до 20 °С выпал кристаллогидрат. Масса надосадочной жидкости оказалась равной 494,5 г, а массовая доля соли в ней 52,5%. Установите формулу кристаллогидрата.

238. К 40,3 мл 37,8%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,24 г/мл) осторожно прибавлен 33,6%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 11,6%?

239. К 44,47 мл 12,9%-ной соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл) осторожно прибавлен 50,4%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 22,2%?

240. Под стеклянным колпаком помещают в открытых сосудах 400 г насыщенного раствора сульфата магния и 20 г безводного сульфата натрия. В результате поглощения паров воды сульфат натрия превращается в кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Определите массу кристаллогидрата сульфата магния, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выделившегося из раствора после окончания гидратации сульфата натрия. Растворимость сульфата магния — 35,5 г на 100 г воды.

241. В воде растворили 29 г нитрата аммония, 54 г сульфата калия, 58 г нитрата калия; при этом получили 800 г раствора. Такой же раствор может быть получен путем растворения в воде сульфата аммония, нитрата калия и сульфата калия. Какие массы этих веществ необходимы для приготовления 800 г раствора?

242. Приведите пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ:

- HNO_3 , NaOH , Cl_2 ;
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KOH , HCl ;
- CH_3COOH , KOH , AlCl_3 ;
- HI , NaOH , AgNO_3 .

Напишите уравнения реакций.

243. Как одним реагентом различить растворы H_2SO_3 , HI , Na_2S , KCl ? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

244. Может ли растворение кристаллических веществ идти без выделения или поглощения теплоты?

245. Что называется степенью электролитической диссоциации? Как она зависит от концентрации раствора?

246. Завершите приведенные ниже ионные уравнения. Приведите примеры двух уравнений в молекулярной форме, соответствующих этому ионному уравнению.

- а) ион водорода + гидроксид-ион \rightarrow
- б) карбонат-ион + ион водорода \rightarrow
- в) ион серебра + гидроксид-ион \rightarrow

247. Какие из нижеприведенных реакций идут практически до конца (укажите необходимые для этого условия):

- а) соляная кислота + нитрат серебра;
- б) серная кислота + хлорид натрия;
- в) сульфат натрия + гидроксид бария;
- г) азотная кислота + гидроксид калия;
- д) хлорид калия + азотная кислота;
- е) хлорид натрия + гидроксид калия?

248. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ: NaOH и P_2O_5 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 , KOH и NaOH , NaHSO_4 и BaCl_2 , HCl и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$? Ответ поясните.

249. К раствору смеси двух солей добавили избыток соляной кислоты. После окончания реакции в растворе кроме ионов H^+ и Cl^- оказались только ионы Na^+ . Какие соли могли находиться в исходном растворе?

250. Изменится ли электропроводность воды при пропускании через нее: а) азота; б) оксида азота (II); в) оксида азота (IV)?

251. Жидкий аммиак практически не проводит электрического тока. Будет ли меняться электропроводность аммиака при добавлении небольших количеств: а) твердого оксида углерода (IV); б) жидкого сероводорода?

252. В каких случаях процесс гидролиза является необратимым? Приведите примеры.

253. Раствор Na_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию, а раствор NaH_2PO_4 — слабокислую. Дайте объяснение этим фактам.

254. Как известно, цинк активно реагирует с раствором серной кислоты. Однако при добавлении к этому раствору ацетата натрия выделение пузырьков газа резко замедляется. Как можно объяснить это явление?

255. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфата калия, сульфата цинка и сульфита калия? Напишите уравнения реакций.

256. В трех пробирках находятся растворы соды, сульфата алюминия и сульфат меди (II). Как распознать эти реактивы, не используя других реактивов?

257. К раствору хлорида алюминия добавили раствор сульфида натрия. Напишите уравнение реакции.

258. Какими способами можно кислую соль превратить в среднюю и наоборот? Приведите уравнения соответствующих реакций.

259. Приведите пример обменной реакции, в ходе которой из соли А получается соль Б. Молекула А содержит на 1 атом меньше, чем молекула Б.

260. Как можно установить в сульфате бария примеси: а) карбоната бария; б) хлорида бария?

261. Как можно доказать примесь карбоната аммония в растворе сульфата натрия?

262. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как хлоридом бария, так и избытком щелочи образуется осадок. Напишите уравнения реакций.

263. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как кислотой, так и щелочью (при нагревании) дает газообразные продукты реакции. Напишите уравнения реакций.

264. Вычислите молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе соляной кислоты с $\text{pH} = 4,0$.

265. Изменится ли степень диссоциации сероводородной кислоты, если к ней добавить соляную кислоту?

266. К 100 мл 10,6%-ного раствора хлорида кальция (плотность 1,05 г/мл) добавлено 30 мл 38,55%-ного раствора карбоната натрия

(плотность 1,10 г/мл). Определите массовые доли соединений, содержащихся в растворе после отделения осадка.

267. 300 г 5%-ного раствора гидроксида натрия нейтрализовали 8%-ной соляной кислотой. Какую массу воды нужно удалить из этого раствора, чтобы получить 20%-ный раствор поваренной соли?

268. Через 350 г 9%-ного раствора гидроксида натрия было пропущено 17 г сероводорода. Вычислите массу воды в полученном растворе.

269. 120 г 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия прокипятили. Определите массовую долю вещества в растворе, образовавшемся после окончания реакции (в условиях опыта вода не испарялась).

270. Какое количество лития нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 200 мл воды образовался 5%-ный раствор гидроксида лития?

271. К 250 г 5%-ного водного раствора гидроксида натрия добавили 34,5 г оксида натрия. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

272. Приведите уравнения реакций, в результате которых из раствора будут выделяться: а) два осадка; б) осадок и газ; в) два газа.

273. Напишите уравнение реакции взаимодействия между сульфатом железа (II) и метиламином в водной среде при нагревании.

274. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменения окраски индикатора: хлорид натрия, цианид натрия, нитрат бария, фосфат калия, перхлорат калия, дигидрофосфат натрия, хлорид железа (III), ацетат натрия, хлорид аммония, ацетат алюминия? Напишите сокращенные ионные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

275. Имеется смесь двух солей. Какие вещества будут вступать в реакции в водном растворе с обеими солями; с одной из них (любой)? Напишите уравнения реакций. Смеси:

- а) сульфат натрия и карбонат натрия;
- б) сульфид калия и хлорид калия;
- в) хлорид бария и хлорид калия;
- г) нитрат магния и нитрат бария;
- д) сульфат калия и сульфат аммония;
- е) нитрат аммония и хлорид аммония.

276. Из перечисленных ниже веществ укажите то, которое не будет вступать в обменные реакции в водном растворе с остальными. Из числа оставшихся выберите то, которое будет реагировать с двумя другими. *Напишите уравнения реакций.*

а) Нитрат калия, сульфат калия, сульфит калия, хлорид бария.

б) Гидроксид калия, хлорид калия, фосфат калия, нитрат магния.

в) Углекислый газ, соляная кислота, сульфат калия, гидроксид калия.

г) Серная кислота, хлорид калия, гидроксид калия, оксид серы (IV).

277. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

а) аммиаком и фосфорной кислотой;

б) оксидом серы (IV) и гидроксидом кальция;

в) аммиаком и оксидом углерода (IV);

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

278. Возможно ли взаимодействие между следующими веществами:

а) $\text{NaCl} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;

б) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl}$?

Если да, то приведите уравнения реакций.

279. К раствору, содержащему смесь сульфита калия и хлорида натрия, сначала добавили избыток соляной кислоты, а затем — нитрата серебра. Какие ионы остались в растворе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

280. Напишите три уравнения реакций между оксидом фосфора (V) и водным раствором гидроксида натрия.

281. Имеются 4 соли: силикат натрия, карбонат натрия, сульфат натрия и сульфат кальция. С помощью какого одного реактива можно различить эти соли? Напишите уравнения соответствующих реакций.

282. Имеются хлорид аммония, карбонат калия, карбонат кальция и гидросульфат калия. Как, не используя других реактивов, кроме воды, идентифицировать эти вещества? Напишите уравнения реакций.

283. Даны следующие вещества: сульфат железа (II), сульфид железа (II), аммиак, нитрат меди (II), хлороводород, оксид кремния

(IV), дихромат калия, серная кислота. Напишите не менее трех обменных реакций, протекающих попарно между предложенными веществами.

284. Свежеприготовленный раствор, содержащий 2,665 г гидрата хлорида хрома (III) состава $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_6$ при действии избытка раствора нитрата серебра сразу образует 2,87 г осадка. Объясните данное явление, приведите координационную формулу гидрата.

285. Произведение растворимости PbCl_2 при 20°C равно $2,0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию PbCl_2 в насыщенном растворе при этой температуре.

286. Водный раствор HF содержит 2,0 г кислоты в 1 литре раствора. Степень диссоциации кислоты равна 8%. Чему равна константа диссоциации HF ?

287. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

288. Смешали 115 г раствора гидросульфата аммония с массовой долей 10% и 50 г раствора аммиака с массовой долей 5%. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

289. Через 273 г 10%-ного раствора перманганата калия пропустили 13,44 л (н.у.) смеси оксида серы (IV) и азота, имеющей плотность по водороду 18,5. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

290. Сплав меди, железа и цинка массой 6 г (массы всех компонентов равны) поместили в 15%-ную соляную кислоту массой 150 г. Рассчитайте массовые доли веществ в получившемся растворе.

291. В 500 г 2%-ного раствора фосфорной кислоты растворили 9,6 г оксида калия. Вычислите, какой объем воды выпарили из получившегося раствора, если известно, что массовая доля вещества в нем стала равной 5%.

292. Для нейтрализации 80 г раствора фенола и уксусной кислоты в воде потребовалось 177,8 мл 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,08 г/мл). При добавлении к такому же количеству

исходного раствора избытка брома выпадает 33,1 г осадка. Определите массовые доли фенола и уксусной кислоты в растворе.

293. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н.у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

294. Через 293 г раствора, содержащего 22 г гидроксида натрия, пропустили углекислый газ до прекращения реакции. Определите количество образовавшегося осадка, если растворимость продукта реакции в условиях опыта равна 6,9 г на 100 г воды.

295. Смешали 14 г 14%-ного олеума, 20 г кристаллического карбоната натрия (кристаллизуется с 10 молекулами воды) и 56 г 8%-ного раствора гидросульфита натрия. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

296. Газ, полученный при сжигании 5,6 л (н.у.) смеси этана и пропана, плотность которой по водороду равна 19,9, пропустили через 20%-ный раствор гидроксида натрия массой 160 г. Определите массы веществ, находящихся в образовавшемся растворе.

297. Никелевую пластинку массой 25,9 г опустили в 555 г раствора сульфата железа (III) с массовой долей соли 0,1. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля сульфата железа (III) стала равной массовой доле образовавшейся соли никеля (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

298. Образец сульфида алюминия массой 1,5 г внесли в 14,4 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Смесь, образовавшуюся после реакции, отфильтровали, и фильтрат разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после разбавления. Вычислите массу брома, которая может вступить во взаимодействие с образовавшимся раствором.

299. К раствору, образовавшемуся при действии 89,3 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 39,2%, плотность раствора 1,4 г/мл) на 20,6 г гидроксида хрома (III), прибавили 225 г раствора сульфида бария (массовая доля соли 33,8%) и образовавшуюся смесь слегка нагрели до окончания реакций. Вычис-

лите массовые доли веществ, содержащихся в растворе после окончания опыта.

300. Оксид кальция, полученный при прокаливании 60 г карбоната кальция, растворен в строго необходимом количестве 36,5%-ной соляной кислоты. Полученный раствор охлажден до 0 °С. При этом выпал шестиводный гидрат соли. Насыщенный раствор при указанной температуре содержит 27,2% кристаллогидрата. Вычислите массу выпавших кристаллов.

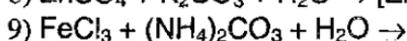
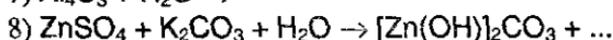
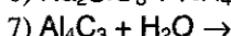
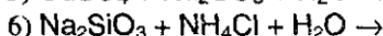
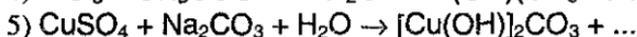
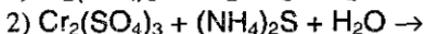
301. Какой объем (н.у.) смеси аммиака и водорода, имеющей плотность по водороду 2,0, надо пропустить через 100 г 9,8%-ного раствора фосфорной кислоты для того, чтобы массовые доли обеих кислых солей стали равны между собой?

302. До прекращения выпадения осадка из раствора объемом 10 мл, содержащего смесь соляной кислоты и хлорида алюминия, пришлось добавить 3,9 мл раствора аммиака с концентрацией 6,4 моль/л. Раствор выпарили, а остаток прокалили до постоянной массы, равной 255 мг. Вычислите молярные концентрации веществ в исходном растворе.

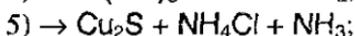
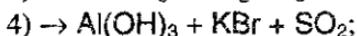
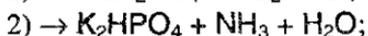
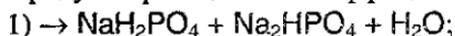
303. В пяти пробирках находятся водные растворы сульфата натрия, ацетата свинца (II), сульфида калия, хлорида алюминия, нитрата бария. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

304. Имеется пять пробирок, содержащих растворы хлороводорода, хлорида кальция, нитрата серебра, карбоната калия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

305. Запишите окончания уравнений следующих реакций гидролиза и расставьте коэффициенты:



306. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

307. Произведение растворимости вещества AB_3 в 300 раз меньше произведения растворимости вещества CD . Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте, и укажите границы его применимости.

308. pH 0,23%-ного раствора слабой одноосновной кислоты равно 2,536. Определите формулу кислоты, если известно, что константа диссоциации кислоты равна $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$, а плотность раствора равна 1 г/мл. Диссоциацией воды пренебречь.

Глава 7.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 7.1. Общее рассмотрение

Перед изучением настоящей главы мы настоятельно рекомендуем обратиться к § 1.6 вводной главы, в котором сформулированы и обсуждены *основные понятия химии*.

Химические свойства веществ выявляются в разнообразных *химических реакциях*.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения, называются химическими реакциями. Часто встречается и такое определение: химической реакцией называется процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

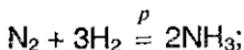
Химические реакции записываются посредством *химических уравнений и схем*, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы.

В левой части уравнения пишутся формулы исходных веществ (реагентов), в правой части — веществ, получаемых в результате протекания химической реакции (продуктов реакции, конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую часть, указывает, что общее количество атомов веществ, участвующих в реакции, остается постоянным. Это достигается расстановкой перед формулами целочисленных стехиометрических коэффициентов, показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции.

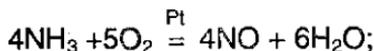
Химические уравнения могут содержать дополнительные сведения об особенностях протекания реакции. Если химическая реакция протекает под влиянием внешних воздействий (температура, давление, излучение и т.д.), это указывается соответствующим символом, как правило, над (или «под») знаком равенства. Так, нагревание обозначается следующим образом:



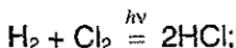
давление:



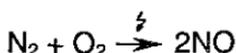
присутствие катализатора:



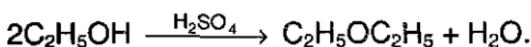
воздействие электромагнитного излучения:



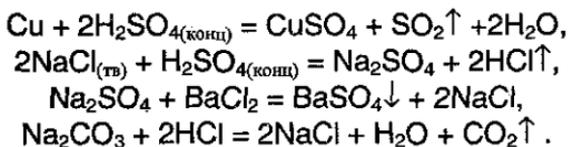
воздействие электрической энергии (разряд, электролиз):



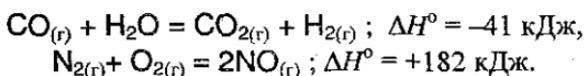
присутствие водоотнимающих средств:



Концентрация, агрегатное состояние реагирующих веществ, удаление продуктов из зоны реакции (выпадение осадка ↓, выделение газа ↑) указывается у соответствующего вещества:



Величина и знак теплового эффекта, как правило, указываются справа от уравнения реакции:

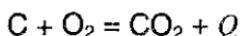


Классификационные признаки химических реакций. Огромное число химических реакций может быть сгруппировано в несколько типов реакций, которым присущи вполне определенные признаки.

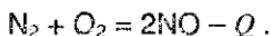
В качестве классификационных признаков могут быть выбраны следующие:

1. Число и состав исходных веществ и продуктов реакции.
2. Агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции.
3. Число фаз, в которых находятся участники реакции.
4. Природа переносимых частиц.
5. Возможность протекания реакции в прямом и обратном направлении.

6. Знак теплового эффекта разделяет все реакции на: *экзотермические* реакции, протекающие с *экзо-эффектом* — выделением энергии в форме теплоты ($Q > 0, \Delta H < 0$):



и *эндотермические* реакции, протекающие с *эндо-эффектом* — поглощением энергии в форме теплоты ($Q < 0, \Delta H > 0$):



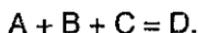
Такие реакции относят к *термохимическим*, они подробно рассмотрены в § 5.1.

Рассмотрим более подробно каждый из типов реакций.

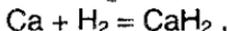
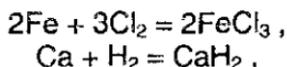
§ 7.2. Классификация по числу и составу реагентов и конечных веществ

1. Реакции соединения

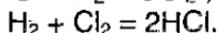
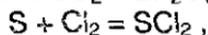
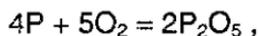
При реакциях соединения из нескольких реагирующих веществ относительно простого состава получается одно вещество более сложного состава:



Как правило, эти реакции сопровождаются выделением тепла, т.е. приводят к образованию более устойчивых и менее богатых энергией соединений. Особенно характерны подобные реакции для простых веществ — соединения металлов с неметаллами:



или, в некоторых случаях, неметаллов с более активными неметаллами:



Реакции соединения *простых* веществ всегда носят *окислительно-восстановительный характер*. Для сложных веществ часто происходят реакции соединения основных оксидов с кислотными:



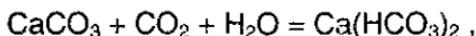
или оксидов с водой:



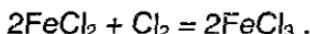
К этому же типу относится и образование кристаллогидратов:



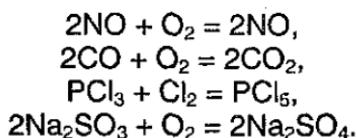
Реакции соединения, протекающие между сложными веществами, могут происходить как без изменения валентности:



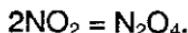
так и относиться к числу окислительно-восстановительных:



Окислительно-восстановительные реакции соединения происходят обычно в тех случаях, когда сложное вещество содержит элемент в валентном состоянии, позволяющем дальнейшее окисление:



Частным случаем реакций соединения являются реакции полимеризации (см. гл. 32), в которых одинаковые молекулы, соединяясь, образуют макромолекулы. Разновидностью реакций полимеризации являются реакции димеризации, например:



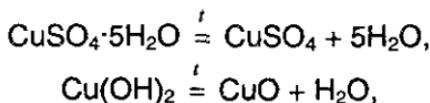
2. Реакции разложения

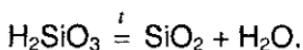
Реакции разложения приводят к образованию нескольких соединений из одного сложного вещества:



Продуктами разложения сложного вещества могут быть как простые, так и сложные вещества.

Из реакций разложения, протекающих без изменения валентных состояний, следует отметить разложение кристаллогидратов, оснований, кислот и солей кислородсодержащих кислот:



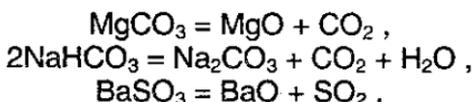


Достаточно легко разлагаются соли аммония, например:

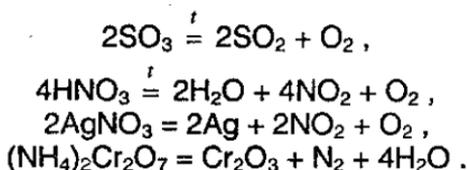


Этим явлением широко пользуются при качественном анализе, применяя для осаждения различных веществ соли аммония.

При нагревании также разлагаются соли угольной и сернистой кислот, выделяя летучие оксиды углерода и серы:



К реакциям разложения окислительно-восстановительного характера относится разложение оксидов, кислот и солей, образованных элементами в высших степенях окисления:



Особенно характерны окислительно-восстановительные реакции разложения для солей азотной кислоты (см. гл. 13).

Реакции разложения в органической химии носят название крекинга:

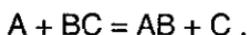


или дегидрирования

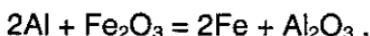


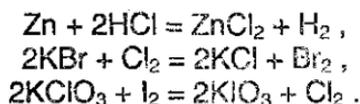
3. Реакции замещения

При реакциях замещения обычно простое вещество взаимодействует со сложным, образуя другое простое вещество и другое сложное:



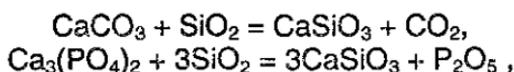
Эти реакции в подавляющем большинстве принадлежат к окислительно-восстановительным:





Более активный металл (восстановитель) отдает свои электроны иону менее активного металла или водорода и, наоборот, более активный неметалл отнимает электроны у менее активного (в последней реакции хлор в степени окисления +5 отнимает электроны от атомов иода (степень окисления 0), а сам восстанавливается до степени окисления 0).

Примеры реакций замещения, не сопровождающихся изменением валентных состояний атомов, крайне немногочисленны. Следует отметить реакцию двуокиси кремния с солями кислородсодержащих кислот, которым отвечают газообразные или летучие ангидриды:



и отщепление воды от некоторых кислот, также имеющих летучие ангидриды:



Иногда такие реакции рассматривают как реакции обмена:

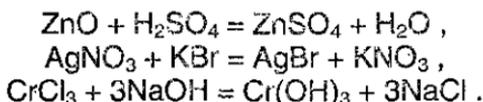


4. Реакции обмена

Реакциями обмена называют реакции между двумя соединениями, которые обмениваются между собой своими составными частями:



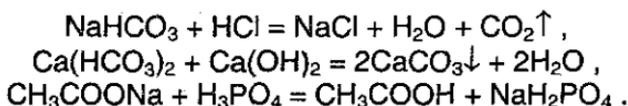
Если при реакциях замещения протекают окислительно-восстановительные процессы, то *реакции обмена всегда происходят без изменения валентного состояния атомов*. Это наиболее распространенная группа реакций между сложными веществами — оксидами, основаниями, кислотами и солями:



Частный случай этих реакций обмена — реакции нейтрализации:

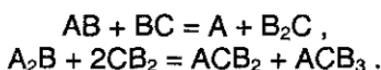


Обычно эти реакции подчиняются законам химического равновесия и протекают в том направлении, где хотя бы одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде газообразного, летучего вещества, осадка или малодиссоциирующего (для растворов) соединения:

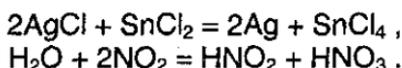


5. Реакции переноса

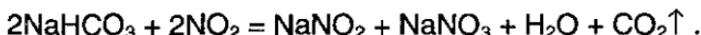
При реакциях переноса атом или группа атомов переходит от одной структурной единицы к другой:



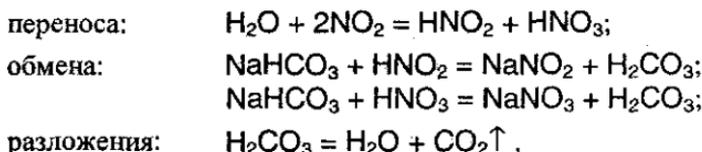
Например:



Рассмотренные пять типов реакций безусловно не охватывают многообразие всех типов химических реакций. Однако если рассмотреть реакцию, как процесс, протекающий через ряд стадий, то особых трудностей с классификацией реакций не возникает. Например:



Эта реакция — одновременно и реакция



§ 7.3. Классификация реакций по фазовым признакам

В зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ различают следующие реакции:

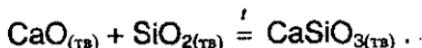
1. Газовые реакции



2. Реакции в растворах



3. Реакции между твердыми веществами



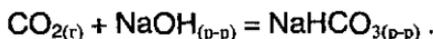
Классификация реакций по числу фаз. Под *фазой* понимают совокупность однородных частей системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенных друг от друга поверхностью раздела.

Все многообразие реакций с этой точки зрения можно разделить на два класса:

1. *Гомогенные* (однофазные) реакции. К ним относят реакции, протекающие в газовой фазе (см. реакцию 7.1), и целый ряд реакций, протекающих в растворах (см. реакцию 7.2).

2. *Гетерогенные* (многофазные) реакции. К ним относят реакции, в которых реагенты и продукты реакции находятся в разных фазах. Например:

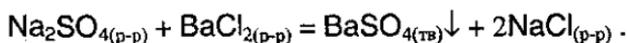
газожидкофазные реакции



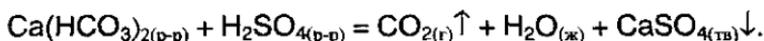
газотвердофазные реакции



жидкотвердофазные реакции



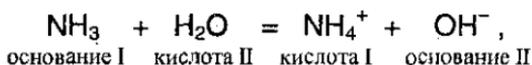
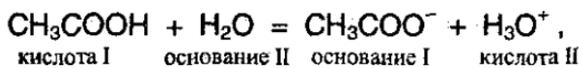
жидкогазотвердофазные реакции



§ 7.4. Классификация реакций по типу переносимых частиц

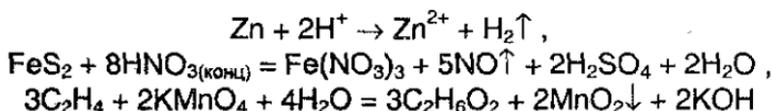
1. **Протолитические реакции.** К протолитическим реакциям относят химические процессы, суть которых заключается в переносе протона от одних реагирующих веществ к другим.

В основе этой классификации лежит *протолитическая теория* кислот и оснований, в соответствии с которой кислотой считают любое вещество, отдающее протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон, например:



К протолитическим реакциям относят реакции нейтрализации и гидролиза.

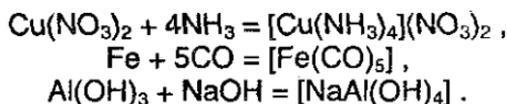
2. Окислительно-восстановительные реакции. К таковым относят реакции, в которых реагирующие вещества обмениваются электронами, изменяя при этом степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:



и т.д.

подавляющее большинство химических реакций относятся к окислительно-восстановительным, они играют исключительно важную роль и их рассмотрению посвящена глава 8.

3. Лиганднообменные реакции. К таковым относят реакции, в ходе которых происходит перенос электронной пары с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например:



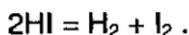
Характерной особенностью лиганднообменных реакций является то, что образование новых соединений, называемых комплексными, происходит без изменения степени окисления.

4. Реакции атомно-молекулярного обмена. К данному типу реакций относятся многие из изучаемых в органической химии реакций замещения, протекающие по радикальному, электрофильному или нуклеофильному механизму.

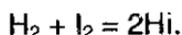
§ 7.5. Обратимые и необратимые химические реакции

Обратимыми называют такие химические процессы, продукты которых способны реагировать друг с другом в тех же условиях, в которых они получены, с образованием исходных веществ.

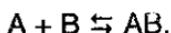
Например, при нагревании иодоводорода в замкнутом пространстве до температуры 500 °С, 24% его распадается на водород и иод:



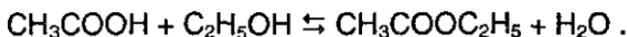
Если же в том же пространстве нагреть равные количества иода и водорода до 500 °С, то 76% их соединяются в иодоводород:



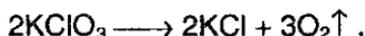
Для обратимых реакций уравнение принято записывать следующим образом:



Две противоположно направленные стрелки указывают на то, что при одних и тех же условиях одновременно протекает как прямая, так и обратная реакция, например:



Необратимыми называют такие химические процессы, продукты которых не способны реагировать друг с другом с образованием исходных веществ. Примерами необратимых реакций может служить разложение бертолетовой соли при нагревании:



или окисление глюкозы кислородом воздуха:



Органические реакции, в отличие от неорганических, в своем подавляющем большинстве являются обратимыми. Подробнее об обратимых реакциях см. в § 5.3.

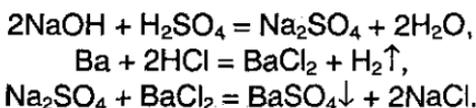
§ 7.6. Задачи с решениями

Задача 45. Составьте уравнения в соответствии со схемой:

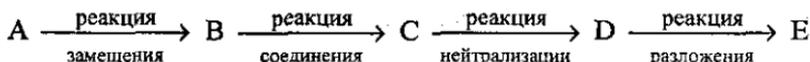
- 1) реакция нейтрализации $\rightarrow \text{X} + \dots$
- 2) реакция замещения $\rightarrow \text{Y} + \dots$
- 3) $\text{X} + \text{Y} \rightarrow$ две соли

Решение. Две соли могут образоваться по обменной реакции между двумя другими солями. Поэтому надо выбрать такие соли X и Y, чтобы они реагировали между собой, а затем одну из солей получить

по реакции между кислотой и оснований, а другую — по реакции замещения, например: $X — Na_2SO_4$, $Y — BaCl_2$. Уравнения реакций:

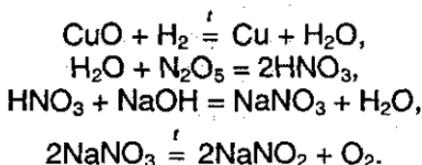


Задача 46. Составьте уравнения в соответствии со схемой:



Решение. Ключ к решению — реакция нейтрализации. Вещество С — кислота или основание, тогда В — кислотный или основной оксид или вода. Воду можно получить по реакции замещения между водородом и оксидом металла. Далее, кислоту или основание С надо выбирать так, чтобы образующаяся соль D могла разлагаться при нагревании, например D — это любой нитрат.

Таким образом, возможное решение: А — CuO, В — H₂O, С — HNO₃, D — NaNO₃, E — O₂. Уравнения реакций:



§ 7.7. Задачи для самостоятельного решения

309. Приведите пример обменной реакции, в ходе которой из соли А получается соль Б. Молекула А состоит из 5 атомов, а молекула Б — из 2-х.

310. Приведите примеры реакций разложения, в ходе которых образуются три вещества, каждое из которых содержит кислород.

311. Приведите примеры реакций соединения между тремя веществами, каждое из которых содержит кислород.

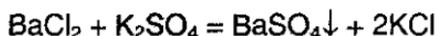
312. Приведите примеры реакций соединения, разложения, обмена и замещения. Во всех приведенных уравнениях должно фигурировать (в правой или левой части) одно и то же, произвольно выбранное вами вещество.

Глава 8.

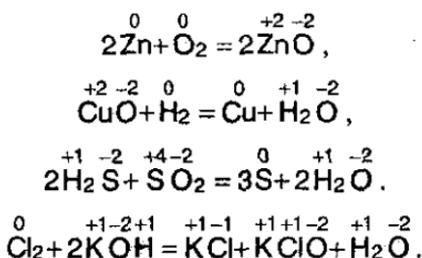
ТЕОРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 8.1. Окислительно-восстановительные реакции

В предыдущей главе отмечено, что по изменению степеней окисления все химические реакции подразделяются на две большие группы: 1) протекающие без изменения степеней окисления всех элементов, входящих в исходные вещества, например



и 2) окислительно-восстановительные реакции, протекающие с изменением степеней окисления всех или некоторых (или даже хотя бы одного!) элементов, например:

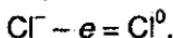


Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

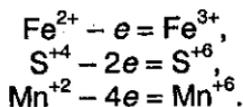
Окисление — это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд, например:



Если отрицательно заряженный ион, например Cl^- , отдает электрон, то он становится нейтральным атомом:

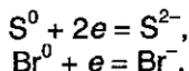


Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:

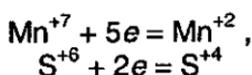


Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

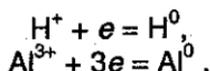
Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион:



Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается, например:



или он может перейти в нейтральный атом:



Окислителем является атом, молекула или ион, *принимающий электроны*. *Восстановителем* является атом, молекула или ион, *отдающий электроны*.

Окислитель в процессе реакции *восстанавливается*, а *восстановитель* — *окисляется*¹.

Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому.

Однако для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) не имеет существенного значения, какая связь при этом образуется — ионная или ковалентная. Поэтому для простоты будем говорить о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

Тем не менее, для того, чтобы отличить реально существующие ионы от «гипотетических» ионов (обычно входящих в состав недиссоциирующих молекул, например ZnO, или более сложных, реально существующих ионов, например, сульфат-ион) принято

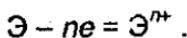
¹ Частным случаем реакций окисления-восстановления являются процессы электролиза, где наблюдается непосредственная передача электронов на электродах.

знак реального иона ставить после величины заряда. Знак «гипотетического иона» принято ставить перед численным значением степени окисления. Так, например, один из самых известных окислителей — перманганат калия KMnO_4 при диссоциации дает реально существующие ионы K^+ и MnO_4^- ; последний ион содержит марганец в степени окисления (+7) и кислород в степени окисления (-2). Сульфат железа (III) состоит из ионов Fe^{3+} и SO_4^{2-} ; сульфат-ион содержит серу в степени окисления (+6) и кислород в степени окисления (-2). Сульфид железа FeS является труднорастворимым веществом и практически не диссоциирует на ионы, поэтому в ОВР с участием этой соли степень окисления элементов записывается Fe^{+2} и S^{-2} ; сульфид калия K_2S , наоборот, очень хорошо растворим в воде и, диссоциируя, образует ионы K^+ и S^{2-} .

§ 8.2. Восстановители и окислители

Восстановители. Еще раз отметим, что восстановителями могут быть нейтральные атомы, отрицательно заряженные ионы неметаллов, положительно заряженные ионы металлов в низшей степени окисления, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в состоянии промежуточной степени окисления.

Типичными восстановителями являются атомы, на внешнем энергетическом уровне которых имеется от 1 до 3 электронов. К этой группе восстановителей относятся металлы. Восстановительные свойства могут проявлять и неметаллы, например водород, углерод, бор и др. В химических реакциях все они отдают электроны по схеме:



Сильными восстановителями являются атомы, обладающие большими атомными радиусами. К ним относятся атомы элементов двух первых главных подгрупп периодической системы (щелочные и щелочноземельные металлы), а также Al , Fe и Zn .

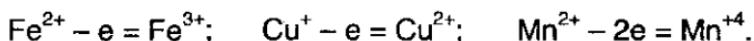
В главных подгруппах периодической системы восстановительная способность нейтральных атомов растет с увеличением радиуса атома. Так, в ряду $\text{Na}-\text{Fr}$ более слабым восстановителем является Na , а более сильным — Fr , который вообще является самым сильным восстановителем из всех элементов периодической системы.

Сильными восстановителями могут быть также отрицательно заряженные ионы неметаллов Э^{n-} , так как при определенных условиях

они могут отдавать не только слабо удерживаемые избыточные электроны, но и электроны со своего внешнего уровня. При этом чем активнее неметалл как окислитель, тем слабее его восстановительная способность в состоянии отрицательного иона. И наоборот, чем менее активен неметалл как окислитель, тем активнее он в состоянии отрицательного иона как восстановитель.

При одинаковой величине заряда отрицательно заряженных ионов восстановительная способность растет с увеличением радиуса атома. Например, в группе галогенов ион Γ^- обладает наибольшей восстановительной способностью по сравнению с ионами Br^- , Cl^- и F^- , причем F^- восстановительных свойств в химических реакциях вообще не проявляет.

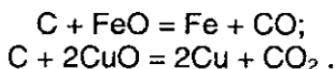
Восстановительные свойства могут проявлять ионы металлов в состоянии низшей валентности, например:



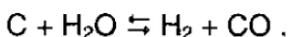
Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в состоянии промежуточной степени окисления, например SO_3^{2-} , NO_2^- , MnO_2 , CO , тоже проявляют восстановительные свойства.

Перечислим восстановители, имеющие большое значение в практической химии:

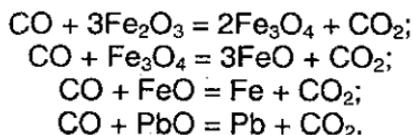
1. Углерод широко применяется для восстановления металлов из оксидов



Восстановительные свойства углерод проявляет также в реакции получения водяного газа



2. Оксид углерода (II) играет важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов:



В растворе при обычных температурах CO восстанавливает соли тяжелых металлов до свободных металлов:

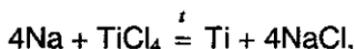


Так получают палладиевую чернь — прекрасный катализатор для гидрирования разнообразных органических соединений.

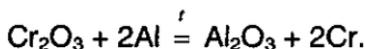
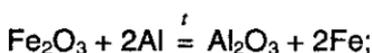
3. Сульфит и гидросульфит натрия применяются для восстановления: первый — в фотографии, второй — в текстильной промышленности для уничтожения следов хлора при отбеливании:



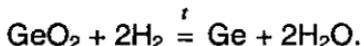
4. Активные металлы, например натрий, используются в промышленности для получения в свободном виде элементов подгруппы титана:



а алюминий широко используется в реакциях алюминотермии:



5. Водород. В настоящее время водород применяется в промышленных масштабах для получения чистого вольфрама, молибдена, германия:



6. Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием электрического тока и сопровождающийся восстановлением катиона на катоде и окислением аниона на аноде (подробнее см. § 8.5).

Окислители. Напомним, что окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы, положительно заряженные ионы металлов, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в состоянии высшей или промежуточной степени окисления.

Типичными окислителями являются атомы элементов в состоянии высшей или промежуточной степени окисления.

Типичными окислителями являются атомы элементов, на внешнем электронном уровне которых содержится 7, 6, 5 или 4 электрона. Самые сильные окислители среди простых веществ находятся в VI–VII группах периодической системы — атомы этих элементов принимают один или два электрона. Самые слабые окислители — атомы IV группы, они принимают четыре электрона.

Отметим, что в VI–VII группах периодической системы окислительные свойства уменьшаются с возрастанием атомных радиу-

сов, поэтому из простых веществ самый сильный окислитель — фтор.

Положительно заряженные ионы металлов в той или иной степени обладают окислительной способностью, т.е. способны принимать электроны — восстанавливаться. Из них наиболее сильными окислителями являются ионы металлов в более высокой степени окисления.

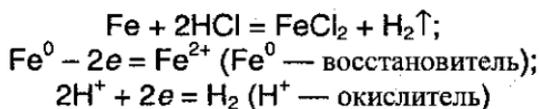
Например, для ионов металлов Fe^{2+} , Cr^{3+} характерны восстановительные свойства, а для ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} — окислительные.

Так, в реакции $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ восстановителем является ион Fe^{2+} , а в реакции $\text{FeCl}_3 + \text{KI}$ окислителем является Fe^{3+} .

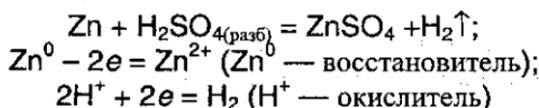
Типичными окислителями являются ионы, молекулы, содержащие атомы металлов в состоянии высшей степени окисления, например KMnO_4 (Mn^{+7}), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{+6}) и т.д.

Сильными окислителями являются также ионы или молекулы, содержащие неметаллы в состоянии положительной степени окисления, например азотная кислота HNO_3 (N^{+5}), концентрированная серная кислота H_2SO_4 (S^{+6}), бертолетова соль KClO_3 (Cl^{+5}) и т.д.

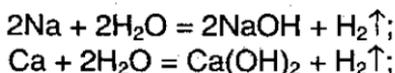
Особенно хорошо следует представлять, что окислителем часто могут быть заряженные ионы водорода, например в реакциях металлов и бескислородными кислотами и водными растворами многих кислородсодержащих кислот (кроме азотной):



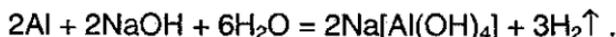
или



Аналогично в реакциях активных металлов с водой



или водными растворами щелочей



Приведем некоторые окислители, часто использующиеся в технике или в лабораториях:

1. *Кислород* применяется для интенсификации металлургических процессов, в производстве серной и азотной кислот и т.д. (еще более сильным окислителем является *озон*).

2. *Азотная кислота* HNO_3 является одним из самых сильных окислителей. Она окисляет многие металлы, а в смеси с соляной кислотой (*царская водка*) способна окислять даже, например, золото.

3. *Концентрированная серная кислота* H_2SO_4 принадлежит к числу довольно сильных окислителей, особенно при нагревании. Проявляя окислительные свойства, H_2SO_4 чаще всего восстанавливается до сернистого газа SO_2 , а с более сильными восстановителями может восстанавливаться до свободной серы S или до сероводорода H_2S , например:



4. *Оксид марганца (VI)* MnO_2 применяется в лабораторных условиях при получении хлора из соляной кислоты.

5. *Перманганат калия* KMnO_4 является очень сильным окислителем, широко используется в лабораториях. Продукты восстановления KMnO_4 зависят от среды, в которой протекает реакция (см. гл. 17).

6. *Хромат калия* K_2CrO_4 и *дихромат калия* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ широко используются в лабораториях (см. гл. 17).

7. *Галогены* (F_2 , Cl_2 , Br_2) и *кислородные соединения хлора и брома* (см. гл. 11).

8. *Электролиз* используется и для восстановления (на катоде), и для окисления (на аноде) различных ионов.

§ 8.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции (ОВР) необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов.

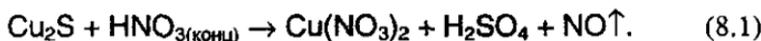
Стехиометрические коэффициенты ОВР подбирают, используя либо метод *электронного баланса*, либо метод *электронно-ионного*

баланса (последний называют также методом *полуреакций*). Рассмотрим несколько примеров.

В качестве примера составления уравнений ОВР и подбора стехиометрических коэффициентов проанализируем процесс окисления сульфида меди (I) концентрированной азотной кислотой:



В первую очередь, определим возможные продукты реакции. Азотная кислота — сильный окислитель, поэтому сульфид-ион может быть окислен до максимальной степени окисления S^{+6} (H_2SO_4), а Cu^+ — до Cu^{+2} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 (набор конкретных продуктов определяется концентрациями реагентов, температурой и т.п.). Выберем следующий возможный вариант:



В левой или правой части уравнения будет находиться H_2O , мы пока не знаем.

Применим сначала метод электронно-ионного баланса. Суть этого метода в двух очень простых и очень важных утверждениях. *Во-первых*, в этом методе рассматривают переход электронов от одних частиц к другим с обязательным учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная). *Во-вторых*, при составлении уравнения электронно-ионного баланса записываются только те частицы, которые реально существуют в ходе протекания данной ОВР — в виде ионов записываются только реально существующие катионы или анионы; вещества малодиссоциирующие, нерастворимые или выделяющиеся в виде газа пишут в молекулярной форме.

При составлении уравнения процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (если среда кислая), или молекулы воды и гидроксид-ионы (если среда щелочная).

Рассмотрим для нашего случая *полуреакцию окисления*. Молекула Cu_2S (плохо растворимое вещество) превращается в ион Cu^{2+} и сульфат-ион SO_4^{2-} ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 полностью диссоциируют на ионы):



Влияние среды на характер протекания ОВР. Разобранный пример наглядно иллюстрирует «технику» использования метода электронно-ионного баланса в случае протекания ОВР в кислой среде. Выше мы уже подчеркивали, что характер среды влияет на протекание той или иной ОВР; чтобы «прочувствовать» влияние среды, рассмотрим окисление одного и того же вещества (Na_2SO_3) одним и тем же окислителем (KMnO_4), но в разных средах.

Сначала рассмотрим ОВР в кислой среде:¹



Прежде всего нужно определить, какие продукты будут образовываться? В молекуле Na_2SO_3 натрий находится в виде иона Na^+ , т.е. он уже окислен (отдал электрон), поэтому ион Na^+ не может быть восстановителем. Казалось бы, что ион Na^+ может проявлять окислительные свойства. Но мы уже знаем, что если металл в свободном состоянии является сильным восстановителем (а натрий — очень сильный восстановитель), то его ион является слабым окислителем. Поэтому ион Na^+ в присутствии более сильного окислителя не может быть окислителем.

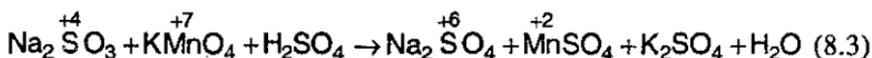
Сера в ионе SO_3^{2-} находится в промежуточной степени окисления (S^{+4}) и в зависимости от условий реакции может отдавать или принимать электроны. При взаимодействии с таким сильным окислителем, как перманганат калия KMnO_4 , ион SO_3^{2-} будет проявлять восстановительные свойства за счет изменения степени окисления серы от S^{+4} до S^{+6} . Кажется, что кислород O^{-2} в ионе SO_3^{2-} мог бы проявлять восстановительные свойства, но, поскольку свободный кислород является сильным окислителем, то, следовательно, в присутствии более сильного восстановителя S^{+4} ион O^{-2} не может быть восстановителем.

В молекуле KMnO_4 ион калия K^+ аналогично иону Na^+ в Na_2SO_3 восстановительных свойств проявлять не может. Марганец в ионе MnO_4^- , находясь в степени окисления (+7), является очень сильным окислителем и в зависимости от условий реакции может принимать различное число электронов, восстанавливаясь до степени окисления (+2), (+4) и (+6). Проявлять восстановительные свойства Mn^{+7} , конечно, не может, так как он находится в максимальной степени окисления.

¹ Для создания кислой среды обычно добавляют серную кислоту, а щелочной — гидроксид натрия (едкий натр), гидроксид калия (едкое кали).

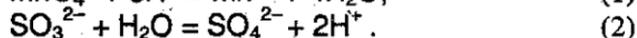
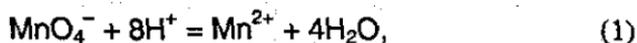
Двухвалентный кислород в анионе MnO_4^- аналогично кислороду в ионе SO_3^{2-} не может быть восстановителем. В реакции участвует разбавленная серная кислота, которая не проявляет окислительно-восстановительных свойств за счет ионов SO_4^{2-} . Следовательно, в молекуле Na_2SO_3 ион SO_3^{2-} — восстановитель, он отдает 2 электрона и переходит в ион SO_4^{2-} , в молекуле KMnO_4 ион MnO_4^- — окислитель, в кислой среде принимает 5 электронов и переходит в катион Mn^{2+} .

Таким образом, в правой части уравнения (8.2) можно написать формулы образующихся соединений:



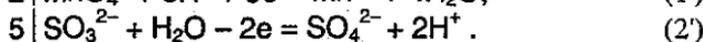
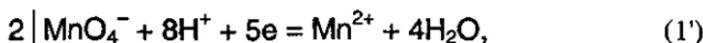
Теперь необходимо подобрать коэффициенты в этом уравнении. Используем снова метод электронно-ионного баланса. Используем прием, рассмотренный выше на примере реакции (8.1). Формально прием заключается в том, что если кислородсодержащий ион переходит в бескислородный (в случае реакции (8.3) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$), то избыточные атомы кислорода окислителя связываются в воду ($\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$), и наоборот, если ион восстановителя переходит в более кислородсодержащий (например, $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), то недостающие атомы кислорода берутся из воды ($\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$).

Таким образом, для реакции (8.3) имеем две *полуреакции*:

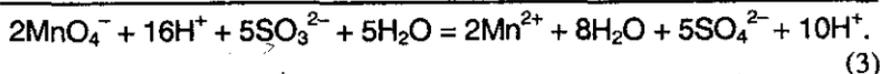
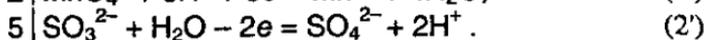
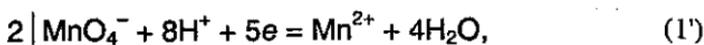


Далее необходимо выполнить закон электронейтральности — суммарное число зарядов продуктов реакции должно быть равно суммарному числу зарядов исходных веществ.

В уравнении (1) сумма зарядов продуктов реакции равна $2+$ (заряды иона марганца Mn^{2+}). Этому же количеству зарядов должна быть равна и сумма зарядов исходных веществ, т.е. слева в уравнение (1) нужно прибавить $5e$. Рассуждая аналогично, находим, что в уравнении (2) нужно вычесть $2e$. Теперь нужно учесть, что число электронов, принятых окислителем (ион MnO_4^-), должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем. Для этого левую и правую части уравнения (1) умножим на коэффициент 2, а левую и правую части уравнения (2) — на коэффициент 5:



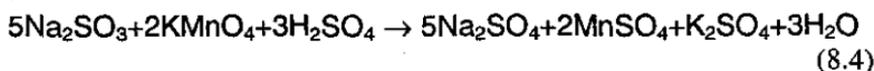
После умножения уравнений на соответствующие коэффициенты нужно сложить оба уравнения:



Сокращая одинаковые ионы и молекулы (подобные члены) в левой и правой частях уравнения (3), получаем суммарное уравнение электронно-ионного баланса:



Руководствуясь уравнением (3'), определяем ионы, изменившиеся (MnO_4^- , SO_3^{2-}) и не изменившиеся (K^+ , Na^+ , SO_4^{2-}) до и после реакции, и составляем итоговое молекулярное уравнение:



Рассмотрим уравнение окисления сульфита натрия перманганатом калия в щелочной среде:

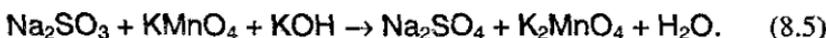


В рассматриваемой реакции участвуют те же исходные вещества, но уже в щелочной среде, поэтому они проявляют несколько иные окислительно-восстановительные свойства.

В молекуле Na_2SO_3 ион SO_3^{2-} является восстановителем, как и в кислой среде; он отдает два электрона и переходит в ион SO_4^{2-} . В молекуле KMnO_4 ион MnO_4^- является окислителем, но в щелочной среде он принимает лишь один электрон и восстанавливается до иона MnO_4^{2-} (манганат-ион).

Наибольшую окислительную активность ион MnO_4^- проявляет в кислой среде, восстанавливаясь до Mn^{+2} , меньшую — в нейтральной (или слабощелочной), восстанавливаясь до Mn^{+4} (MnO_2), и минимальную — в сильнощелочной, в которой восстанавливается до Mn^{+6} (MnO_4^{2-}). Объясняется это следующим образом. Кислоты при диссоциации образуют ионы гидроксония H_3O^+ , которые сильно поляризуют ионы MnO_4^- и ослабляют связи марганца с кислородом (способствуя тем самым усилению действия восстановителя). В нейтральной среде поляризующее действие молекул воды значительно слабее влияния ионов гидроксония H_3O^+ , поэтому ионы MnO_4^- поляризуются гораздо меньше. В сильнощелочной среде гидроксид-ионы несколько даже упрочняют связь $\text{Mn}-\text{O}$, вследствие чего эффективность действия восстановителя уменьшается и MnO_4^- принимает только один электрон.

Учитывая это, запишем в правой части уравнения формулы образующихся веществ:



Составим уравнения восстановления иона окислителя ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$) и окисления иона восстановителя ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), вновь учитывая изменение кислородного состава ионов. В данном случае в растворе существуют ионы гидроксидов OH^- и молекулы воды H_2O , поэтому, если бескислородный ион, атом или молекула переходит в кислородсодержащий (например, $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-}$) или менее кислородсодержащий ион восстановителя, как в нашем случае, переходит в более кислородсодержащий ион, то недостающие атомы кислорода берутся из гидроксид-ионов (щелочная среда).

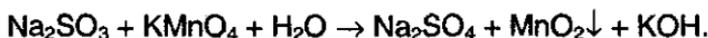
Рассуждая так же, как для реакции (8.3) в кислой среде, получим:



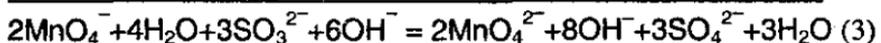
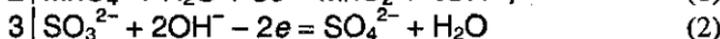
Окончательно молекулярное уравнение реакции имеет вид:



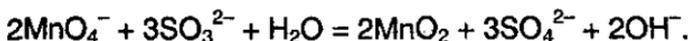
Наконец, разберем уравнение реакции окисления Na_2SO_3 перманганатом калия в *нейтральной среде*:



Учитывая, что в результате реакции образуется щелочь, напишем электронно-ионное уравнение данной реакции, считая, что в реакции участвуют молекулы воды и гидроксид-ионы:



Сокращая подобные члены в уравнении (3), имеем суммарное ионное уравнение реакции:

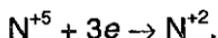


На основании коэффициентов суммарного уравнения расставим коэффициенты в молекулярном уравнении реакции:

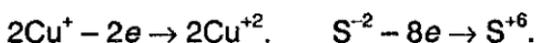


Метод электронного баланса. Суть метода нахождения стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР в обязательном нахождении степеней окисления атомов элементов, участвующих в ОВР. Используя данный подход снова уравняем реакцию (8.1) (выше мы применили к этой реакции метод полуреакций).

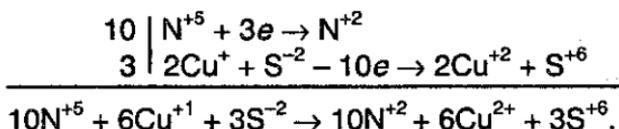
Процесс восстановления описывается просто:



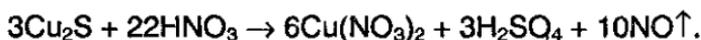
Сложнее составить схему окисления, поскольку окисляются сразу два элемента — Cu и S, имеющие степень окисления +1 и -2, соответственно. Учитывая, что на два атома меди приходится один атом серы, запишем



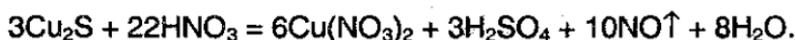
Записываем общий баланс:



С полученным уравнением баланса нужно еще немного «разобраться» — из него видно, что 10 молекул HNO_3 идут на окисление Cu_2S , и еще 12 молекул HNO_3 необходимы для образования $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

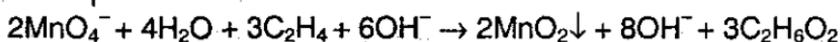
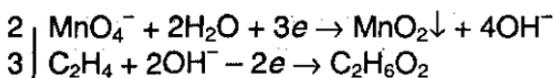


Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть нужно добавить 8 молекул H_2O :

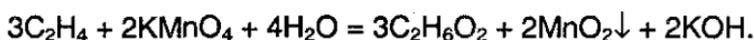


Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих ОВР, в частности, с участием органических соединений, в которых даже процедура определения степеней окисления является очень сложной.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через водный раствор перманганата калия. В результате этилен окисляется до этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, а перманганат восстанавливается до оксида марганца (IV), кроме того, как будет очевидно из итогового уравнения баланса, справа образуется также гидроксид калия:



После проведения необходимых сокращений подобных членов, записываем уравнение в окончательном молекулярном виде



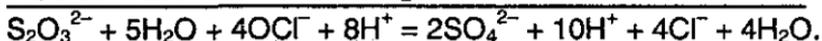
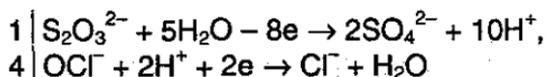
Заметим, что процедура определения степеней окисления бывает сложной не только для органических соединений, но и в казалось бы более «простых», неорганических соединениях. Так, широко используемый в красильной промышленности тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ содержит серу в различной степени окисления:



и подобрать коэффициенты в уравнении ОВР (8.7) довольно трудно:



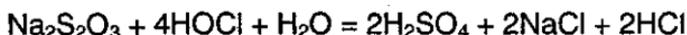
Эта трудность легко устраняется в электронно-ионном методе подбора коэффициентов:



Сокращая подобные члены, имеем суммарное уравнение электронно-ионного процесса:



На основании суммарного уравнения реакции расставляем коэффициенты в молекулярном уравнении:



§ 8.4. Количественные характеристики ОВР

Возможность протекания любой ОВР в реальных условиях обусловлена рядом причин: природой окислителя и восстановителя, кислотностью среды, температурой и т.д.

Учитывать каждый раз все эти факторы нелегко, поэтому для установления критерия возможности протекания той или иной ОВР используют особые характеристики — *стандартные окислительно-восстановительные потенциалы* (или просто — *стандартные потенциалы*). Стандартные потенциалы учитывают главную особенность ОВР — они протекают с переносом электронов от восстановителя к окислителю.

Чтобы понять физико-химический смысл таких потенциалов, необходимо проанализировать так называемые *электрохимические* процессы. Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются *электрохимическими*. Обратимся к рассмотрению нескольких достаточно простых ситуаций.

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает *разность потенциалов*. Наибольший интерес представляют контакты проводников: металл (1) — металл (2), металл — раствор соли металла, раствор электролита (1) — раствор электролита (2) и т.д. Изменение потенциала при переходе через границу происходит быстро, поэтому говорят, что имеет место *скачок потенциала*.

Возникновение скачка потенциала вызывается различными причинами, зависящими от природы контактирующих материалов. Главной причиной является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженных частиц приводит к возникновению *двойного электрического слоя*. Двойной электрический слой подобен заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между обкладками.

Известно, что энергия, освобождающаяся при ОВР, может быть превращена в электрическую — практически это осуществляется в *гальваническом элементе*.

Рассмотрим простейший гальванический элемент — элемент Якоби-Даниэля, в котором протекает следующая ОВР:



Особенность осуществления ОВР в гальваническом элементе состоит в том, что электроны от восстановителя (Zn) к окислителю (Cu^{2+}) переносятся по внешней цепи и могут совершать электрическую работу.

В один сосуд, который содержит раствор соли цинка (например, ZnSO_4), погружен цинковый электрод. В другой сосуд медный электрод погружен в раствор соли меди (например, CuSO_4). Сосуды соединены стек-

лянной трубкой, обычно заполненной концентрированным раствором электролита (NaCl или NH_4NO_3). Такой «мостик» служит ионным проводником между двумя сосудами, чтобы не допустить непосредственного смешения растворов сульфата цинка и сульфата меди.

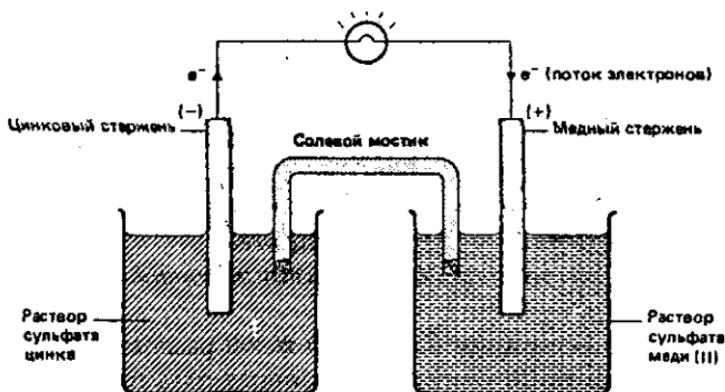


Рис. 8.1. Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля.

Электрод приобретает электрический заряд в результате взаимодействия его с окружающим раствором. Разность потенциалов между электродом и раствором называют электродным потенциалом — величина и знак его (+) или (-) — зависят от природы материала электрода и раствора, в котором он находится.

Если в рассматриваемой схеме цинковый и медный электроды соединить металлической проволокой, то электроны с цинкового электрода устремляются к медному — при этом в цепи появляется электрический ток, который можно зарегистрировать с помощью вольтметра.

Наблюдаемая разность потенциалов возникает в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей между цинком и ионами меди, — ее называют электродвижущей силой элемента. Электроны образуются из цинка в ходе его окисления $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$. Образующиеся электроны переносятся по проволоке к медному электроду и захватываются ионами меди, которые находятся вблизи медного электрода $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$.

Таким образом, при контакте электродов цинк посылает все новые и новые количества ионов Zn^{2+} в раствор, у медного же электрода разряжаются ионы Cu^{2+} и выделяются в виде металлической меди. «Мостик» из хлорида натрия позволяет ионам соли свободно перемещаться из одного раствора в другой.

В итоге в элементе происходит ОВР (8.7).

Принято считать, что направление тока обратно направлению движения электронов¹. Следовательно, ток, возникающий в элементе, направлен от меди к цинку (см. рис. 8.1).

¹ Исторически сложилось так, что электрический ток первоначально понимали как перенос положительных зарядов.

Ток течет от точки с более высоким потенциалом к точке с более низким потенциалом; знак (+) приписывается медному электроду, знак (-) — цинковому. Тогда измеренная разность потенциалов считается положительной. Теоретически можно использовать в элементе любую ОВР.

Ряд стандартных электродных потенциалов (электрохимический ряд напряжений). Разность потенциалов «вещество электрода — раствор» как раз и служит количественной характеристикой способности вещества (как металлов, так и неметаллов) переходить в раствор в виде ионов, т.е. характеристикой ОВ способности иона и соответствующего ему вещества.

Такую разность потенциалов называют *электродным потенциалом*.

Однако прямых методов измерений такой разности потенциалов не существует, поэтому условились их определять по отношению к так называемому *стандартному водородному электроду*, потенциал которого условно принят за ноль (часто его также называют электродом сравнения). Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор кислоты с концентрацией ионов H^+ 1 моль/л и омываемой струей газообразного водорода при стандартных условиях (рис. 8.2).

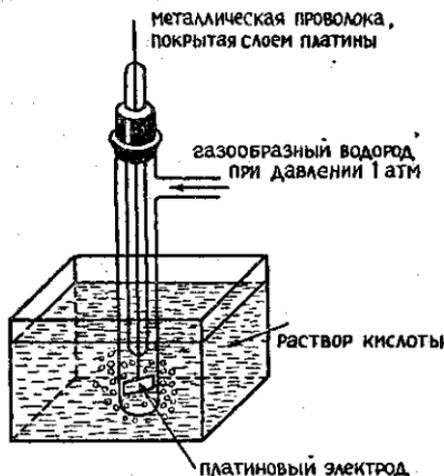
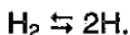
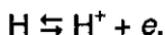


Рис. 8.2. Водородный электрод.

Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить себе следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомарное состояние:



Между атомарным водородом, образующимся на поверхности пластины, ионами водорода в растворе и платиной (электроны!) реализуется состояние динамического равновесия:



Суммарный процесс выражается уравнением:



Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а является лишь носителем атомарного водорода.

Если пластинку некоторого металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25 °С, и характеризует стандартный электродный потенциал металла, обозначаемый обычно как E^0 .

По отношению к системе $\text{H}_2/2\text{H}^+$ некоторые вещества будут вести себя как окислители, другие — как восстановители. В настоящее время получены стандартные потенциалы практически всех металлов и многих неметаллов, которые характеризуют относительную способность восстановителей или окислителей к отдаче или захвату электронов.

В таблице 8.1 представлены значения стандартных электродных потенциалов многих ОВ систем. Потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знаком «+» отмечены потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Если металлы из табл. 8.1 расположить в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, то образуется так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов*:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него. Исключениями являются лишь щелочные и щелочноземельные металлы, которые не будут восстанавливать ионы других металлов из растворов их солей. Это связано с тем, что в

этих случаях с большей скоростью протекают реакции взаимодействия металлов с водой.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т.е. находящиеся в ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Необходимо отметить, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей *только в водных растворах*, поскольку потенциалы учитывают особенности взаимодействия того или иного иона с молекулами растворителя. Именно поэтому электрохимический ряд начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

Одновременно в таблице 8.1 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 , которые измерены для неметаллических систем типа (8.8), находящихся в равновесном состоянии по отношению к нормальному водородному электроду.

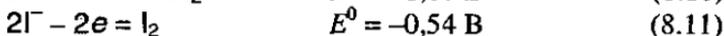
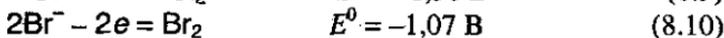
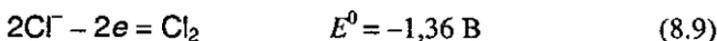
В таблице приведены полуреакции восстановления следующего общего вида:



где Ox – окисленная форма, R – восстановленная форма.

Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому *сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?*

Так, все полуреакции окисления галогенид-ионов до свободных галогенов



могут быть реализованы в стандартных условиях при использовании в качестве окислителя оксида свинца (IV) ($E^0 = 1,46 \text{ В}$) или перманганата калия ($E^0 = 1,52 \text{ В}$). При использовании дихромата калия ($E^0 = 1,35 \text{ В}$) удастся осуществить только реакции (8.10) и (8.11). Наконец, использование в качестве окислителя азотной кислоты ($E^0 = 0,96 \text{ В}$) позволяет осуществить только полуреакцию с участием иодид-ионов (8.11).

Таблица 8.1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С (298 К)

Полуреакции	E^0 , В
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,0
	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$ -0,13
	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$ -0,14
	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$ -0,25
	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$ -0,28
	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$ -0,40
	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ -0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	-0,45
	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$ -0,71
	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ -0,76
	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$ -1,05
	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ -1,67
	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$ -2,34
	$Na^+ + e \rightarrow Na$ -2,71
	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$ -2,87
	$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$ -2,89
	$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$ -2,90
	$K^+ + e \rightarrow K$ -2,92
	$Rb^+ + e \rightarrow Rb$ -2,99
	$Li^+ + e \rightarrow Li$ -3,02

Таким образом, количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является *положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.*

§ 8.5. Электролиз растворов и расплавов электролитов

Совокупность ОВР, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока, называют *электролизом.*

На катоде источника тока происходит процесс передачи электронов катионам из раствора или расплава, поэтому катод является «восстановителем». На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод является «окислителем».

При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить *конкурирующие процессы.*

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, графита или платины), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:

на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов,

на катоде — восстановление катионов и ионов водорода.

При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) анода процесс усложняется и конкурирующими реакциями на электродах являются следующие:

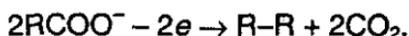
на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, анодное растворение металла — материала анода;

на катоде — восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде исходят из положения, что протекает та реакция, которая требует наименьшей затраты энергии. *При электролизе растворов солей с инертным электродом используют следующие правила.*

1. На *аноде* могут образовываться следующие продукты: а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- выделяется кислород; б) при окислении галогенид-ионов выде-

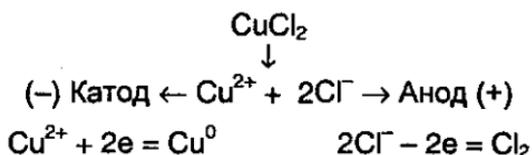
ляются свободные галогены; в) при окислении *анионов органических кислот* происходит процесс:



2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее Al^{3+} , на *катоде* выделяется водород; если ион расположен правее водорода, то выделяется металл.

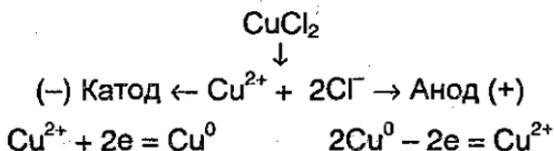
3. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные между Al^{3+} и H^+ , на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода.

Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора хлорида меди на инертных электродах. В растворе находятся ионы Cu^{2+} и Cl^- , которые под действием электрического тока направляются к соответствующим электродам:



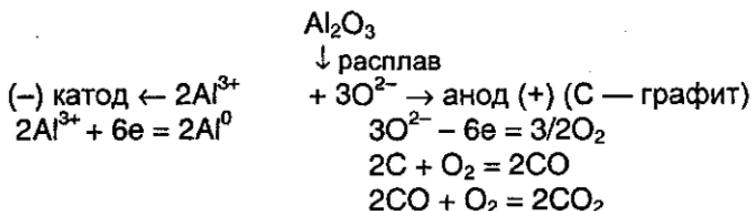
На катоде выделяется металлическая медь, на аноде — газообразный хлор.

Если в рассмотренном примере электролиза раствора CuCl_2 в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде выделяется медь, а на аноде, где происходят процессы окисления, вместо разрядки ионов Cl^- и выделения хлора протекает окисление анода (меди). В этом случае происходит растворение самого анода, и в виде ионов Cu^{2+} он переходит в раствор. Электролиз CuCl_2 с растворимым анодом можно записать так:



Таким образом, электролиз растворов солей с *растворимым анодом* сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

Для получения *высокоактивных металлов* (калия, алюминия и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз *расплава* солей или оксидов, например



При электролизе водного раствора соли активного металла и кислородсодержащей кислоты (например, KNO_3) *ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются*. На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород, и электролиз раствора нитрата калия сводится к электролитическому разложению воды.

Отметим, что *электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов*, так как электролиты плавятся при очень высоких температурах.

Зависимость количества вещества, образовавшегося при электролизе, от времени и силы тока описывается обобщенным *законом Фарадея*:

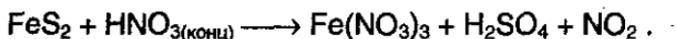
$$m = (\mathcal{E} / F) \cdot I \cdot t = (M / (n \cdot F)) \cdot I \cdot t,$$

где m — масса образовавшегося при электролизе вещества (г); \mathcal{E} — эквивалентная масса вещества (г/моль); M — молярная масса вещества (г/моль); n — количество отдаваемых или принимаемых электронов; I — сила тока (А); t — продолжительность процесса (с); F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч/моль}$).

§ 8.6. Задачи с решениями

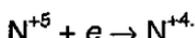
Задача 47. Напишите уравнение реакции окисления дисульфида железа (II) концентрированной азотной кислотой. Составьте схемы электронного и электронно-ионного баланса.

Решение. HNO_3 — сильный окислитель, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{+6} , а железо — до Fe^{+3} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 . Рассмотрим случай восстановления до NO_2 .

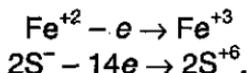


Где будет находиться H_2O (в левой или правой части), пока неизвестно.

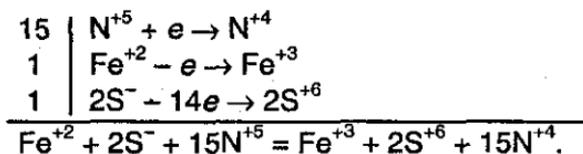
Уравняем данную реакцию методом электронного баланса. Процесс восстановления описывается схемой:



В полуреакцию окисления вступают сразу два элемента — Fe и S. Железо в дисульфиде имеет степень окисления +2, а сера -1. Необходимо учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:



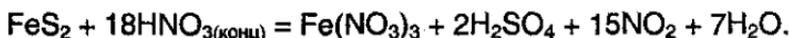
Вместе железо и сера отдают 15 электронов. Полный баланс имеет вид:



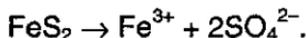
15 молекул HNO_3 идут на окисление FeS_2 , и еще 3 молекулы HNO_3 необходимы для образования $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:



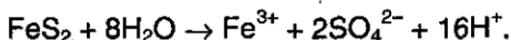
Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть надо добавить 7 молекул H_2O :



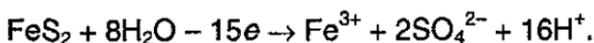
Используем теперь метод электронно-ионного баланса. Рассмотрим полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы) и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



Для того, чтобы уравнять кислород, в левую часть добавим 8 молекул H_2O , а в правую — 16 ионов H^+ (среда кислая!):



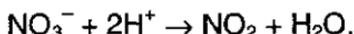
Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



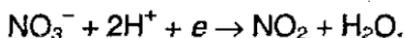
Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:



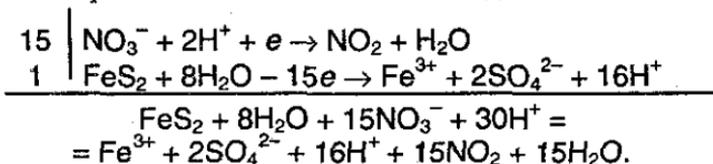
Необходимо отнять у NO_3^- один атом O. Для этого к левой части добавим 2 иона H^+ (кислая среда), а к правой — одну молекулу H_2O :



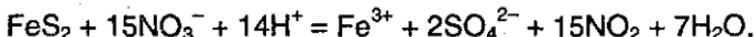
Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим один электрон:



Полный электронно-ионный баланс имеет вид:



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



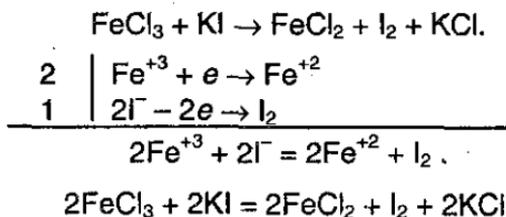
Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов по три иона NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:



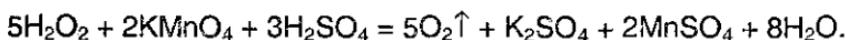
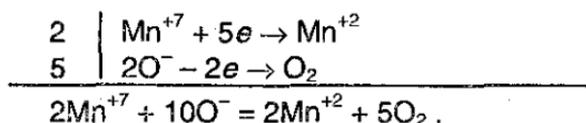
Задача 48. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow$
- 2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 3) $\text{P} + \text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 4) $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow$

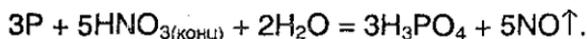
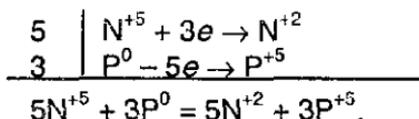
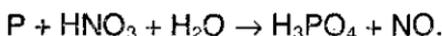
Решение. 1) Fe^{+3} — окислитель, восстанавливается до Fe^{+2} ; I^- — восстановитель, окисляется до I_2 :



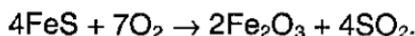
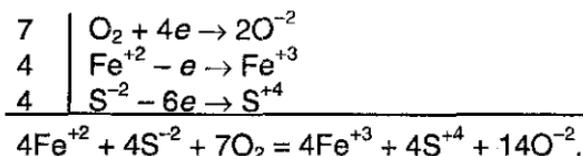
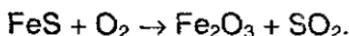
2) Mn^{+7} — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{+2} ;
 O^- — восстановитель, окисляется до O_2 :



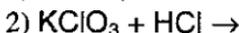
3) N^{+5} — окислитель, восстанавливается до N^{+2} ; P^0 — восстановитель, окисляется до P^{+5} :



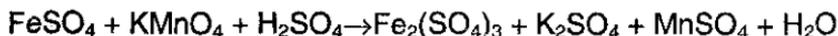
4) O_2 — окислитель, восстанавливается до O^{-2} ; Fe^{+2} и S^{-2} — восстановители, окисляются до Fe^{+3} и S^{+4} :

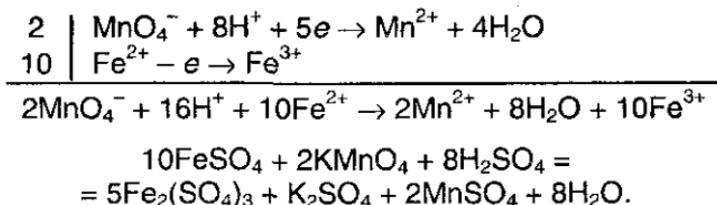


Задача 49. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

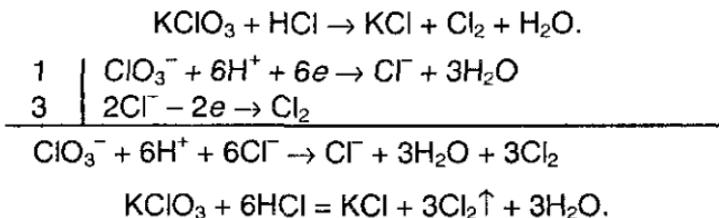


Решение. 1) MnO_4^- — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} ; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется до Fe^{3+} :

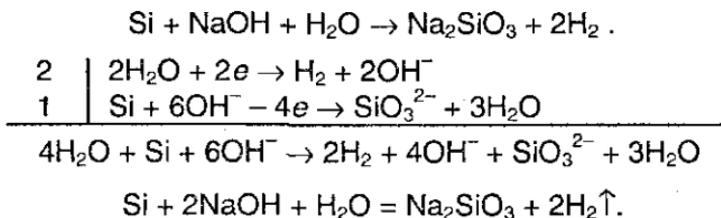




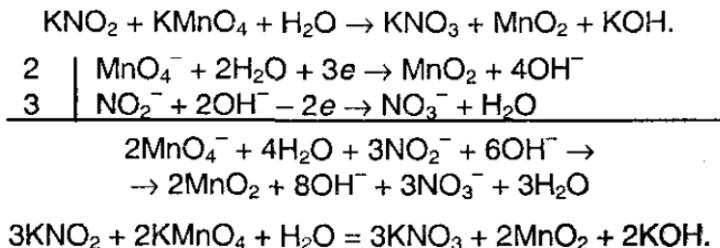
2) ClO_3^- – окислитель, восстанавливается до Cl^- ; Cl^- – восстановитель, окисляется до Cl_2 :



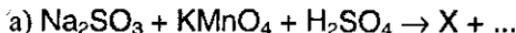
3) H_2O – окислитель, восстанавливается до H_2 ; Si – восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-} :



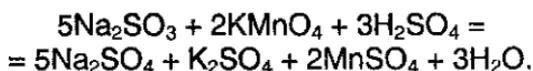
4) MnO_4^- — окислитель, восстанавливается в нейтральной среде до MnO_2 ; NO_2^- — восстановитель, окисляется до NO_3^- :



Задача 50. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:



Решение. а) Перманганат калия в кислой среде восстанавливается в соль марганца (II), а сульфит натрия окисляется до сульфата натрия:

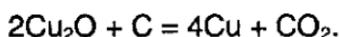


б) Из продуктов реакции а) только сульфат марганца (II) (вещество X) реагирует со щелочью в водном растворе:

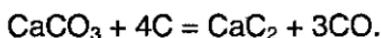


Задача 51. Даны четыре вещества: CaCO_3 , C (графит), HNO_3 и Cu_2O . Напишите три уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих попарно между указанными веществами.

Решение. 1) Оксид меди (I) восстанавливается графитом при нагревании:



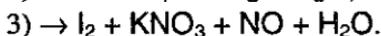
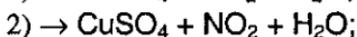
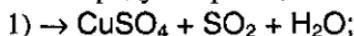
2) Карбонат кальция при прокаливании с избытком угля образует карбид кальция (промышленный способ):



3) Оксид меди (I) окисляется азотной кислотой до нитрата меди (II):



Задача 52. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

Решение. 1) Из наличия в правой части $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ можно сделать вывод о том, что окислителем была концентрированная серная кислота. Восстановитель — медь:



или оксид меди (I):



2) Выделение NO_2 позволяет сделать вывод о том, что окислитель — концентрированная азотная кислота. Восстановитель — сульфид меди (II):

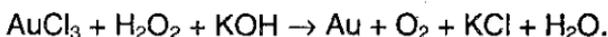


3) Выделение NO позволяет сделать вывод о том, что окислитель — разбавленная азотная кислота. Восстановитель — иодид калия:

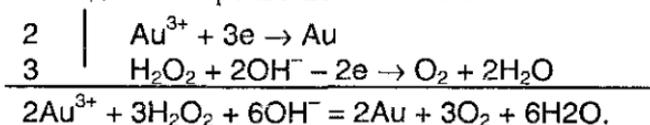


Задача 53. При взаимодействии хлорида золота (III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н.у.).

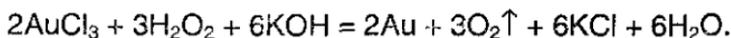
Решение. Хлорид золота (III) является сильным окислителем, следовательно пероксид водорода окисляется до кислорода. Найдем коэффициенты в уравнении реакции:



Поскольку реакция происходит в водном растворе, можно воспользоваться методом электронно-ионного баланса:



Отсюда легко получить молекулярное уравнение реакции:



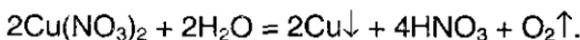
Проведем расчет по этому уравнению реакции:

$$v(Au) = 5,91/197 = 0,03 \text{ моль}, v(O_2) = 3/2 \cdot v(Au) = 0,045 \text{ моль}, \\ V(O_2) = 0,045 \cdot 22,4 = 1,008 \text{ л}.$$

Ответ. 1,008 л O₂.

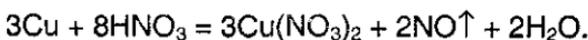
Задача 54. Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата меди (II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу, и после этого электроды сразу вынуты из раствора; б) соль полностью подвергнута электролизу, после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе.

Решение. При электролизе раствора нитрата меди (II) на катоде осаждается медь, а на аноде выделяется кислород:



а) Если после электролиза вынуть из раствора электроды, то в растворе останется только HNO₃.

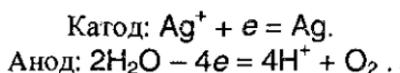
б) Если электроды оставить в растворе и отключить ток, то медь будет растворяться в разбавленной азотной кислоте:



Из мольных соотношений меди и азотной кислоты в приведенных уравнениях следует, что во втором случае медь находится в избытке, поэтому азотная кислота реагирует полностью, и в растворе остается только $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Задача 55. Электролиз 400 г 8,5%-ного раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

Решение. При электролизе водного раствора AgNO_3 на катоде происходит восстановление ионов Ag^+ , а на аноде — окисление молекул воды:

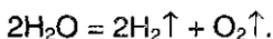


Суммарное уравнение:



$\nu(\text{AgNO}_3) = 400 \cdot 0,085 / 170 = 0,2$ моль. При полном электролитическом разложении данного количества соли выделяется 0,2 моль Ag массой $0,2 \cdot 108 = 21,6$ г и 0,05 моль O_2 массой $0,05 \cdot 32 = 1,6$ г. Общее уменьшение массы раствора за счет серебра и кислорода составит $21,6 + 1,6 = 23,2$ г.

При электролизе образовавшегося раствора азотной кислоты разлагается вода:



Потеря массы раствора за счет электролиза воды составляет $25 - 23,2 = 1,8$ г. Количество разложившейся воды равно: $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 / 18 = 0,1$. На электродах выделилось 0,1 моль H_2 массой $0,1 \cdot 2 = 0,2$ г и $0,1 / 2 = 0,05$ моль O_2 массой $0,05 \cdot 32 = 1,6$ г. Общая масса кислорода, выделившегося на аноде в двух процессах, равна $1,6 + 1,6 = 3,2$ г.

В оставшемся растворе содержится азотная кислота: $\nu(\text{HNO}_3) = \nu(\text{AgNO}_3) = 0,2$ моль, $m(\text{HNO}_3) = 0,2 \cdot 63 = 12,6$ г. Масса раствора после окончания электролиза равна $400 - 25 = 375$ г. Массовая доля азотной кислоты: $\omega(\text{HNO}_3) = 12,6 / 375 = 0,0336$, или 3,36%.

Ответ. $\omega(\text{HNO}_3) = 3,36\%$, на катоде выделилось 21,6 г Ag и 0,2 г H_2 , на аноде — 3,2 г O_2 .

§ 8.7. Задачи для самостоятельного решения

321. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:

- 1) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
- 2) $\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow$
- 3) $\text{CaCO}_3 \rightarrow$
- 4) $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
- 5) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow$
- 6) $\text{FeS} + \text{HCl} \rightarrow$
- 7) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 8) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 9) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$
- 10) $\text{KClO}_4 \rightarrow$
- 11) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2?$

322. Какие из нижеперечисленных реакций будут протекать в водном растворе:

- $$\text{Fe} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$$
- $$\text{Cu} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$$
- $$\text{Cu} + \text{FeSO}_4 \rightarrow?$$

Приведите ионные уравнения реакций с коэффициентами.

323. Напишите уравнения следующих реакций:

- $$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow$$
- $$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow$$
- $$\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow$$
- $$\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow$$

Составьте электронные схемы.

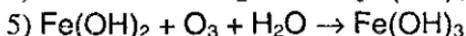
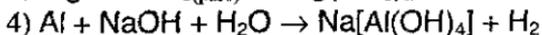
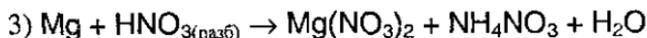
324. Напишите уравнения следующих реакций:

- $$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow$$
- $$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow$$
- $$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) \rightarrow$$
- $$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow$$

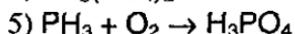
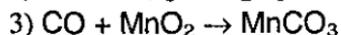
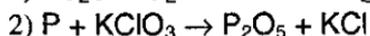
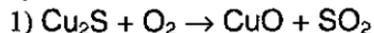
Составьте электронные схемы.

325. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{Al} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$
- 2) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$



326. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



327. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции между двумя оксидами.

328. Приведите примеры не менее двух реакций, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной молекулы.

329. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же простым веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

330. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же сложным веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

331. Приведите примеры влияния pH среды на характер протекания окислительно-восстановительной реакции между одними и теми же веществами.

332. Перечислите металлы, которые могут быть использованы для вытеснения серебра из водного раствора AgNO_3 .

333. Какие металлы и в какой последовательности будут вытесняться, если свинцовую пластинку опустить в раствор, содержащий нитраты железа (II), магния, меди (II), ртути (II) и серебра? Напишите уравнения реакций.

334. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г водорода. Какой газ и какой массой выделился на аноде?

335. Напишите уравнения химических реакций, которые происходят при:

а) прокаливании нитрата серебра;

б) прокаливании гидрокарбоната калия;

в) взаимодействии бутин-1 с водой.

Какие из перечисленных процессов являются окислительно-восстановительными?

336. Даны четыре вещества:

- FeSO_4 , Cu , HNO_3 (разб. p-p) и Br_2 (водн. p-p);
- HI (водн. p-p), KClO_3 , ZnS и Fe ;
- Ca_3P_2 , HBr (водн. p-p), H_2SO_4 и Cl_2 (водн. p-p).

Напишите три уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих попарно между указанными веществами.

337. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- $\text{NaOCl} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \text{I}_2 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
- $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

338. Используя метод электронно-ионного баланса, запишите окончания следующих окислительно-восстановительных реакций и напишите их полные молекулярные уравнения:

- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \dots$

339. Закончите составление уравнений следующих окислительно-восстановительных реакций:

- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{Zn} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$
- $\text{KNO}_3 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \dots$
- $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
- $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2(\text{тв}) + \text{K}_2\text{CO}_3(\text{тв}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \text{S} + \dots$

- 9) $\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 10) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 11) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
- 12) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$
- 13) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 14) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 15) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- 16) $\text{CrCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 17) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} \rightarrow \dots$
- 18) $\text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 19) $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \dots$
- 20) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
- 21) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$

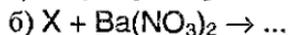
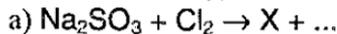
340. Напишите уравнения реакций, в которых элементы IV-VII групп одновременно повышают и понижают степень окисления.

341. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-восстановителя входят в состав одного соединения. Составьте уравнение реакции, приведите схему электронного баланса.

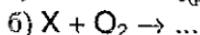
342. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного хлора: а) в кислом водном растворе; б) в щелочном водном растворе; в) в газовой фазе.

343. Даны следующие вещества: хлорид железа (II), азотная кислота, поваренная соль, оксид марганца (IV), карбонат натрия, золото. Напишите не менее трех окислительно-восстановительных реакций, протекающих между предложенными веществами в водной среде.

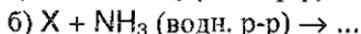
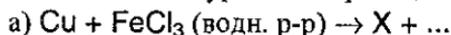
344. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:



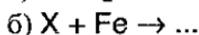
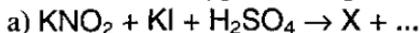
345. Напишите уравнения реакций:



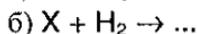
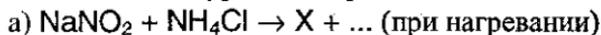
346. Напишите уравнения реакций:



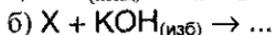
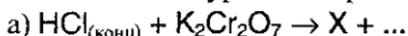
347. Напишите уравнения реакций:



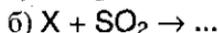
348. Напишите уравнения реакций:



349. Напишите уравнения реакций:



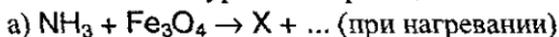
350. Напишите уравнения реакций:



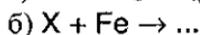
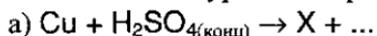
351. Напишите уравнения реакций:



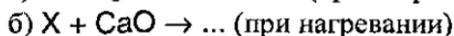
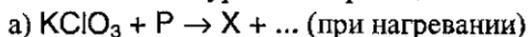
352. Напишите уравнения реакций:



353. Напишите уравнения реакций:



354. Напишите уравнения реакций:



355. Напишите ионные уравнения реакций взаимодействия алюминия с нитрат-ионом а) в кислой среде (при нагревании); б) в щелочном растворе (щелочь в избытке).

356. Смесь дихромата калия и дихромата аммония, в которой число атомов хрома в три раза меньше числа Авогадро, обработали избытком концентрированной соляной кислоты. Вычислите объем выделившегося при этом газа (101 кПа, 25 °С).

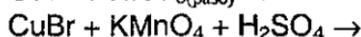
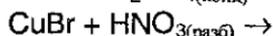
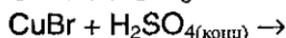
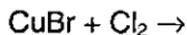
357. Напишите уравнения реакций взаимодействия перманганата калия в кислой среде а) с иодидом меди (I); б) с бромидом меди (II). Укажите общее в этих реакциях и черты различия.

358. Напишите уравнения реакций, протекающих при пропускании оксида серы (IV) через а) подкисленный раствор нитрита калия; б) нейтральный раствор дихромата калия. Укажите общее в этих реакциях и черты различия.

359. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении к нитриту калия а) раствора серной кислоты; б) раствора серной кислоты, содержащей хлорат калия. Укажите общее в этих реакциях и черты различия.

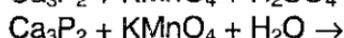
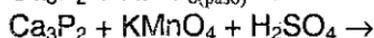
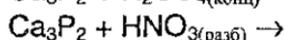
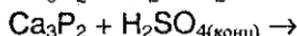
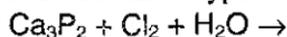
360. Напишите уравнения реакций взаимодействия между а) бромидом фосфора (V) и хлорной водой; б) хлоридом фосфора (III) и бромной водой. Укажите общее в этих реакциях и черты различия.

361. Напишите уравнения следующих реакций:



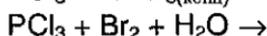
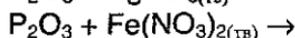
Составьте электронные схемы.

362. Напишите уравнения следующих реакций:



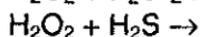
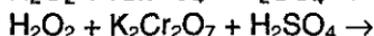
Составьте электронные схемы.

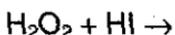
363. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

364. Напишите уравнения следующих реакций:





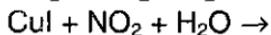
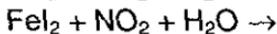
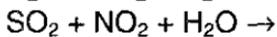
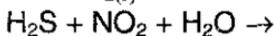
Составьте электронные схемы.

365. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

366. Напишите уравнения следующих реакций:

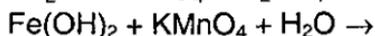


367. Напишите уравнения следующих реакций:



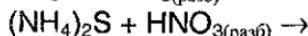
Составьте электронные схемы.

368. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

369. Напишите уравнения следующих реакций:



Составьте электронные схемы.

370. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

1) фосфином и озоном;

- 2) сульфатом железа (II) и кислородом воздуха в кислой среде;
- 3) сульфидом аммония и хлором в водном растворе;
- 4) иодидом магния и пероксидом водорода в кислой среде;
- 5) сероводородом и хлоридом железа (III) в подкисленном растворе;
- 6) сульфатом хрома (III) и бромом в щелочной среде;
- 7) сульфидом бария и концентрированной серной кислотой;
- 8) сульфидом цинка и бромной водой в присутствии избытка щелочи;
- 9) твердым иодидом натрия и концентрированной серной кислотой;
- 10) озоном и коллоидным раствором гидроксида железа (II);
- 11) сероводородом и коллоидным раствором гидроксида железа (III);
- 12) хлорной водой и коллоидным раствором гидроксида железа (II);
- 13) целлюлозой и концентрированной серной кислотой.

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

371. Приведите три уравнения реакций, в ходе которых получаются только железо, азот и вода.

372. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{KNO}_2 + \text{CO}_2$;
- 3) $\text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5$;
- 4) $\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + \text{HCl}$;
- 5) $\text{MgO} + \text{ZnO} + \text{SO}_2$;
- 6) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;

Напишите полные уравнения реакций.

373. Цинковая пластинка массой 10,00 г опущена в раствор сульфата меди (II). После окончания реакции промытая и высушенная пластинка имеет массу 9,90 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди, находящегося в растворе ($M(\text{Cu})=63,54$ г/моль, $M(\text{Zn})=65,38$ г/моль).

374. Вычислите суммарную массу солей, образующихся при взаимодействии 32,5 г цинка с перманганатом калия в сернокислом растворе.

375. При растворении сульфида марганца (II) в разбавленной азотной кислоте образовалось 6,4 г серы. Какой объем оксида азота (II) (н.у.) выделился при этом?

376. При взаимодействии иодида калия с перманганатом калия в сернокислом растворе образовалось 1,2 г сульфата марганца (II). Вычислите массу вступившего в реакцию иодида калия.

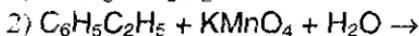
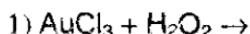
377. При взаимодействии хлорида железа (II) со смесью соляной и азотной кислот образовалось 4,88 г хлорида железа (III). Вычислите объем (н.у.) выделившегося при этом газа, плотность которого по неону равна 1,5.

378. При взаимодействии пероксида водорода с нитратом серебра в аммиачном растворе выделилось 560 мл (н.у.) бесцветного газа, поддерживающего горение. Вычислите массовую долю нитрата аммония в получившемся растворе массой 200 г.

379. Сульфат марганца (II) обработали в щелочном растворе пероксидом водорода массой 17 г. Вычислите массу образовавшегося оксида марганца (IV).

380. Водный раствор едкого натра подвергали электролизу током 10 А в течение 268 ч. После окончания электролиза осталось 100 г 24% ного раствора гидроксида натрия. Найдите первоначальную концентрацию раствора.

381. Напишите правую часть приведенных ниже химических реакций, приведите схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты:



382. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

1) избытком нитрата цинка с оксидом железа (II,III) при нагревании;

2) избытком магния и нитратом серебра при нагревании;

3) хроматом натрия с пероксидом водорода в щелочной среде;

4) хлоридом железа (II) и нитритом натрия в подкисленном растворе;

5) нитратом аммония и избытком магния при нагревании;

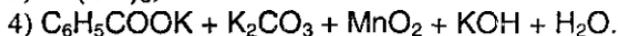
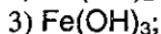
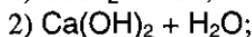
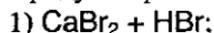
6) избытком нитрата меди (II) и цинком при нагревании;

7) избытком нитрата серебра и оксидом железа (II) при нагревании;

8) сульфидом меди (I) и нитратом меди (II) при нагревании.

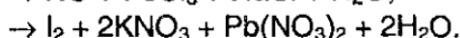
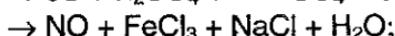
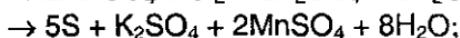
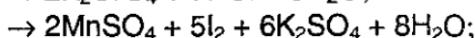
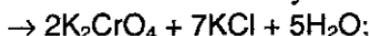
Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

383. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

384. Восстановите левую часть уравнений:



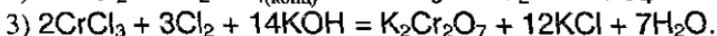
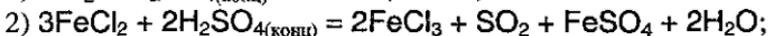
385. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-окислителя входят в состав одного соединения. Составьте уравнение реакции, приведите схему электронного баланса.

386. После нагревания 28,44 г перманганата калия образовалось 27,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н.у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл) при нагревании? Какой объем кислоты будет при этом израсходован?

387. При окислении 0,04 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовались 6,4 г бензоата калия, 11,04 г K_2CO_3 , 20,88 г MnO_2 , 2,24 г KOH и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления одного из ближайших гомологов этого вещества кислым раствором перманганата калия.

388. Вычислите массу 15%-ного раствора гидроксида натрия, необходимую для нейтрализации реакционной смеси, образовавшейся при окислении 11,5 мл этанола (плотность 0,8 г/мл) смесью 39,2 г дихромата калия и 140 г 50%-ной серной кислоты.

389. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных ниже реакциях:



390. При пропускании постоянного тока силой в 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

391. Чтобы посеребрить медную пластинку массой 10 г, ее опустили в стакан, содержащий 250 г 20%-ного раствора нитрата серебра. Когда пластинку вынули, оказалось, что масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 20%. Какой стала масса посеребренной пластинки, и какова концентрация оставшегося раствора нитрата серебра?

392. Электролиз 400 г 8%-ного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

393. Электролиз 5%-ного водного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала равна 7%. На одном графике изобразите зависимость от времени количества всех веществ, выделяющихся на инертных электродах. На другом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните качественные особенности приведенных графиков.

Часть II.
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 9.

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Данная глава предшествует рассмотрению химии отдельных групп химических элементов. Здесь концентрируется внимание на обобщении сведений, разбросанных по отдельным разделам, и на углублении теоретического материала. Поэтому мы рекомендуем вновь внимательно прочитать эту главу *перед повторением* химии отдельных элементов, т.е. после того, как вы закончите изучение глав 10-18.

§ 9.1. Классификация и номенклатура простых и сложных веществ

Химия занимается изучением превращений химических веществ (число известных к настоящему времени веществ более десяти миллионов), поэтому очень важна *классификация* химических соединений. *Под классификацией* понимают объединение разнообразных и многочисленных соединений в *определенные группы или классы*, обладающие *сходными свойствами*. С проблемой классификации тесно связана проблема *номенклатуры*, т.е. *системы названий* этих веществ. Как классификация, так и номенклатура химических соединений складывались на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и отражают исторический путь развития науки.

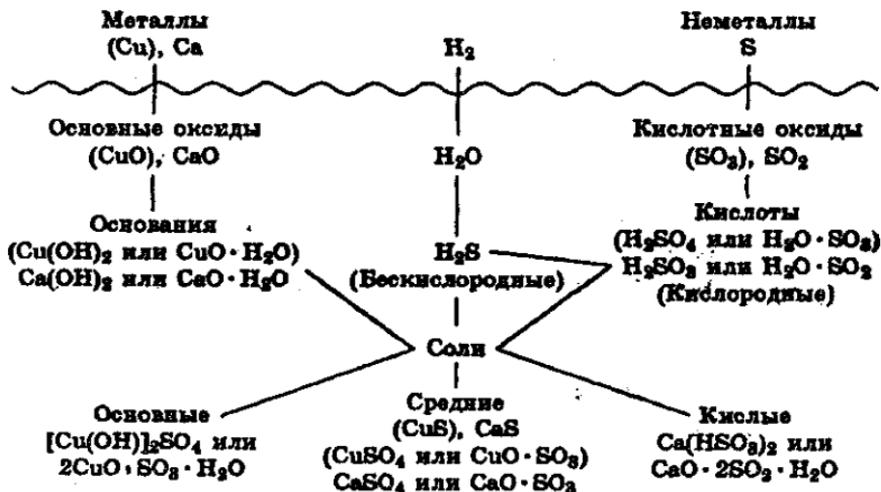
Индивидуальные химические вещества принято делить на две группы: немногочисленную группу *простых* веществ (их, с учетом аллотропных модификаций, насчитывается около 400) и очень многочисленную группу *сложных* веществ.



Сложные вещества обычно делят на четыре важнейших класса: *оксиды, основания (гидроксиды), кислоты, соли*.

Приведенная первичная классификация уже с самого начала оказывается несовершенной. Например, в ней нет места для аммиака, соединений металлов с водородом, азотом, углеродом, фосфором и т.д., соединений неметаллов с другими неметаллами и т.д.

Перед тем, как рассмотреть более детально каждый из классов неорганических соединений, целесообразно взглянуть на схему, отражающую генетическую связь типичных классов соединений:



В верхней части схемы помещены две группы простых веществ — металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов; в то же время, до заполнения электронного слоя оболочки ближайшего инертного газа — гелия — ему недостает также одного электрона, что роднит его с галогенами (см. § 10.1).

Волнистая черта отделяет простые вещества от сложных; она символизирует, что «пересечение» этой границы обязательно затрагивает валентные оболочки атомов в простых веществах, следовательно, *любая реакция с участием простых веществ будет окислительно-восстановительной*.

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения — основные оксиды и основания, в правой части схемы помещены соединения, типичные для неметаллов, — кислотные оксиды и кислоты. Водород, помещенный в верхней части схемы, дает очень специфический, идеально амфотерный оксид — воду H₂O, ко-

торая в комбинации с основным оксидом дает основание, а с кислотным — кислоту. Водород в сочетании с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней части схемы помещены соли, которые, с одной стороны, отвечают соединению металла с неметаллом, а с другой — комбинации основного оксида с кислотным.

Приведенная схема до некоторой степени отражает и возможности протекания химических реакций — как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие к разным половинам схемы. Так, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами, кислотами и кислотными солями; кислоты реагируют с металлами, основными оксидами, основаниями, основными и средними солями. Естественно, что такая схема не дает исчерпывающей информации обо всех возможных реакциях, однако она отражает основные типы реакций.

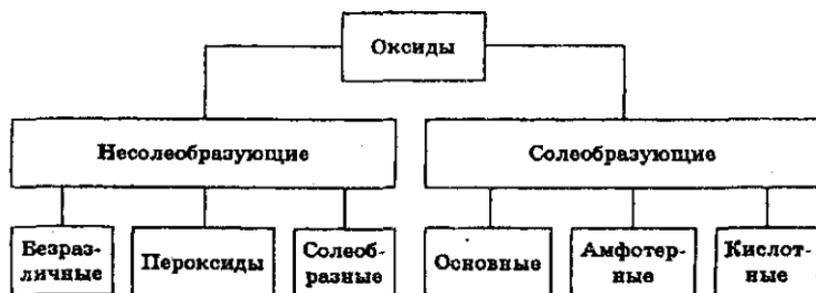
Заметим, что при составлении схемы использован один старый, но очень полезный прием: формулы оснований, кислот и солей представлены на ней как комбинации оксидов. Этот прием широко применяется, например, в геологии для описания минералов. Так, формула талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ наглядно представляется другой формулой — $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$; формула изумруда $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ может быть записана как $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Далее рассмотрим подробнее отдельные классы неорганических соединений.

§ 9.2. Классификация и номенклатура оксидов

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Оксиды делят на две группы: *солеобразующие* и *несолеобразующие*, а каждую из групп, в свою очередь, подразделяют на несколько подгрупп.



Многие элементы проявляют переменную валентность и дают оксиды различного состава, поэтому прежде всего следует рассмотреть *номенклатуру оксидов*.

Номенклатура химических соединений развивалась и складывалась по мере накопления фактического материала. Сначала, пока количество соединений было невелико, широко использовались *тривиальные названия*, специфические для каждого соединения, не отражающие состава, строения и свойства вещества, — *сурик, глет, жженная магнезия, железная окалина, веселящий газ, белый мышьяк* (Pb_3O_4 , PbO , MgO , Fe_3O_4 , N_2O , As_2O_3 соответственно). На смену такой номенклатуре пришла *полусистематическая*, стали указывать количество атомов кислорода, появились термины: *закись* — для более низких, *окись* — для более высоких степеней окисления; *ангидрид* — для оксидов кислотного характера.

К настоящему времени осуществлен переход на современную *международную номенклатуру*. Согласно этой номенклатуре любой оксид называется *оксидом с указанием римскими цифрами степени окисления элемента*, например: SO_2 — оксид серы (IV), SO_3 — оксид серы (VI), CrO — оксид хрома (II), Cr_2O_3 — оксид хрома (III), CrO_3 — оксид хрома (VI).

Однако до сих пор в химической литературе встречаются и старые наименования оксидов (кстати, в старых названиях вместо оксида чаще использовался термин «окисел»). Некоторые примеры сопоставления предыдущих и современной международной номенклатур представлены в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Номенклатура оксидов

Формула	Старое название	Современное название
N_2O	закись азота, веселящий газ	оксид азота (I)
NO	окись азота	оксид азота (II)
N_2O_3	азотистый ангидрид, трехокись азота	оксид азота (III)
NO_2	двуокись азота	оксид азота (IV)
N_2O_5	азотный ангидрид, пятиокись азота	оксид азота (V)
SO_2	сернистый ангидрид, двуокись серы	оксид серы (IV)
SO_3	серный ангидрид, трехокись серы	оксид серы (VI)
Fe_3O_4	железная окалина	оксид железа (II, III)
CO	окись углерода, угарный газ	оксид углерода (II)
CO_2	двуокись углерода, углекислый газ	оксид углерода (IV)

Свойства *несолеобразующих* оксидов в данном разделе не рассматриваются; *наиболее важные из них* (CO , NO , H_2O_2 , Na_2O_2) будут описаны в разделах, посвященных химии соответствующих элементов.

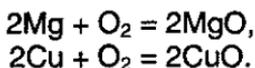
Солеобразующие оксиды принято делить на три группы (*основные, амфотерные, кислотные*). Они подробно рассматриваются ниже.

§ 9.3. Получение и свойства солеобразующих оксидов

Основные оксиды. К основным относятся оксиды типичных металлов, им соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований.

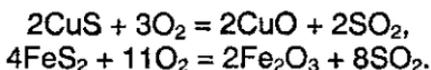
Получение основных оксидов:

1. Окисление металлов при нагревании в атмосфере кислорода:



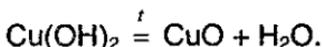
Этот метод практически неприменим для щелочных металлов, которые при окислении обычно дают пероксиды, поэтому оксиды Na_2O , K_2O крайне труднодоступны.

2. Обжиг сульфидов:



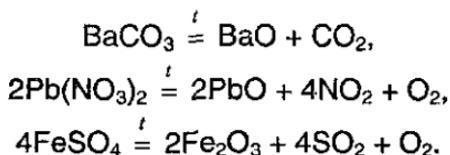
Метод неприменим для сульфидов активных металлов, окисляющихся до сульфатов.

3. Разложение гидроксидов:



Этим методом нельзя получить оксиды щелочных металлов.

4. Разложение солей кислородсодержащих кислот:



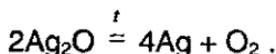
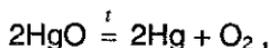
Этот способ получения оксидов особенно легко осуществляется для нитратов и карбонатов, в том числе и для основных солей:



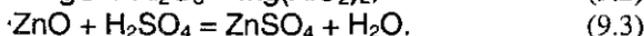
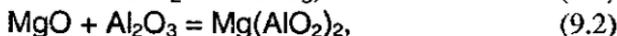
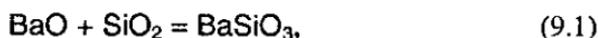
Свойства основных оксидов. Большинство основных оксидов представляет собой твердые кристаллические вещества ионного характера, в узлах кристаллической решетки расположены ионы металлов, достаточно прочно связанные с оксид-ионами O^{2-} , поэтому оксиды типичных металлов обладают высокими температурами плавления и кипения.

Отметим одну характерную для оксидов особенность. Близость ионных радиусов многих ионов металлов приводит к тому, что в кристаллической решетке оксидов часть ионов одного металла может быть заменена на ионы другого металла. Это приводит к тому, что для оксидов часто не выполняется закон постоянства состава и могут существовать смешанные оксиды переменного состава.

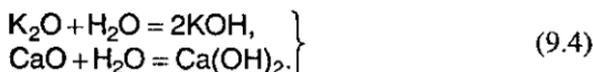
Большинство основных оксидов не распадается при нагревании, исключение составляют оксиды ртути и благородных металлов:



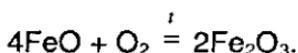
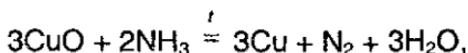
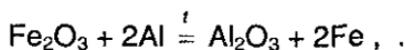
Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами:



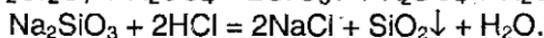
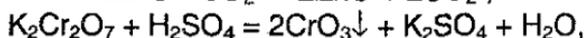
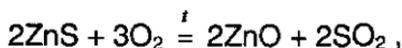
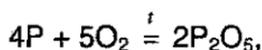
Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов непосредственно реагируют с водой:



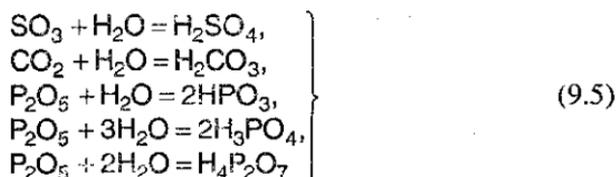
Как и другие типы оксидов, основные оксиды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции:



Кислотные оксиды. Кислотные оксиды представляют собой оксиды неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления и могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов, например:

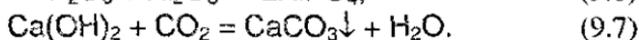
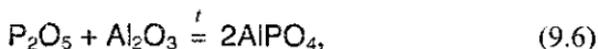


Большинство кислотных оксидов непосредственно взаимодействует с водой с образованием кислот:

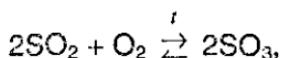
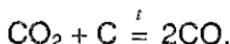


Заметим здесь, что наряду с современной номенклатурой для кислотных оксидов до сих пор широко используется старинная система названий их как *ангидридов* кислот — *продуктов отщепления воды от соответствующих кислот*. Как видно из вышеприведенных реакций, SO_3 — ангидрид серной кислоты, CO_2 — ангидрид угольной кислоты, P_2O_5 является ангидридом трех кислот (*метафосфорной, ортофосфорной и пирофосфорной*).

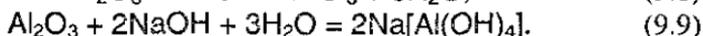
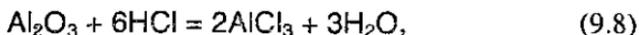
Наиболее типичными для кислотных оксидов являются их реакции с основными (см. выше) и амфотерными оксидами, с щелочами:



Выше упоминалось, что кислотные оксиды могут вступать в многочисленные окислительно-восстановительные реакции, например:



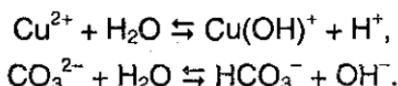
Амфотерные оксиды обладают *двойственной природой*: они одновременно способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды, т.е. реагируют и с кислотами, и со щелочами:



К числу амфотерных оксидов относятся *оксид алюминия* Al_2O_3 , *оксид хрома (III)* Cr_2O_3 , *оксид бериллия* BeO , *оксид цинка* ZnO , *оксид железа (III)* Fe_2O_3 и ряд других.

Идеально амфотерным оксидом является вода H_2O , которая диссоциирует с образованием одинаковых количеств ионов водоро-

да (кислотные свойства) и гидроксид-иона (основные свойства). Амфотерные свойства воды ярко проявляются при гидролизе растворенных в ней солей (см. § 6.7):



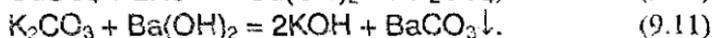
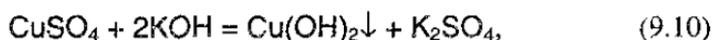
§ 9.4. Основания (гидроксиды металлов)

Определение оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации дано в § 6.6. По современной номенклатуре их принято называть *гидроксидами элементов с указанием степени окисления*: KOH — гидроксид калия, NaOH — гидроксид натрия, Ca(OH)₂ — гидроксид кальция, Cr(OH)₂ — гидроксид хрома (II), Cr(OH)₃ — гидроксид хрома (III).

Свойствами оснований, однако, могут обладать не только гидроксиды — см. ниже в разделе «Кислоты».

Гидроксиды металлов принято делить на две группы: *растворимые в воде* (образованные щелочными и щелочноземельными металлами и поэтому называемые *щелочами*¹) и *нерастворимые в воде*. Основное различие между ними заключается в том, что концентрация ионов OH⁻ в растворах щелочей достаточно высока, для нерастворимых же оснований она определяется растворимостью вещества и обычно очень мала. Тем не менее, небольшие равновесные концентрации иона OH⁻ даже в растворах нерастворимых оснований определяют свойства этого класса соединений.

Получение оснований. Общим методом получения оснований является реакция обмена, с помощью которой могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания:



При получении этим методом растворимых оснований в осадок выпадает нерастворимая соль.

При получении нерастворимых в воде оснований, обладающих амфотерными свойствами, следует избегать избытка щелочи, так как может произойти растворение амфотерного основания, например:

¹ Исключением является гидроксид аммония NH₄OH — слабое основание, образующееся при растворении в воде аммиака (см. § 6.2); см. также § 9.5.



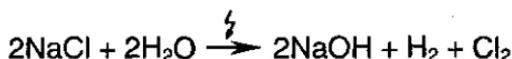
В подобных случаях для получения гидроксидов используют гидроксид аммония, в котором амфотерные оксиды не растворяются:



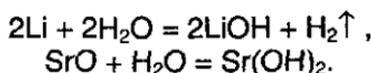
Гидроксиды серебра, ртути настолько легко распадаются, что при попытке их получения обменной реакцией вместо гидроксидов выпадают оксиды:



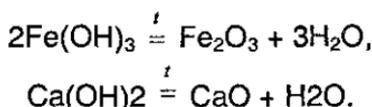
Щелочи в технике обычно получают электролизом водных растворов хлоридов:



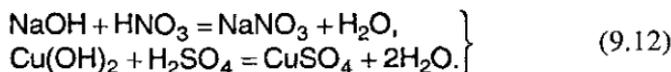
Щелочи могут быть также получены взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов (см. выше реакции (9.4)) с водой:



Химические свойства оснований. Все нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:

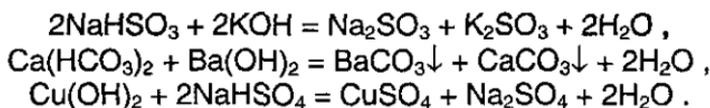


Наиболее характерной реакцией оснований является их взаимодействие с кислотами — реакция нейтрализации. В нее вступают как щелочи, так и нерастворимые основания:



Выше было показано, как щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами.

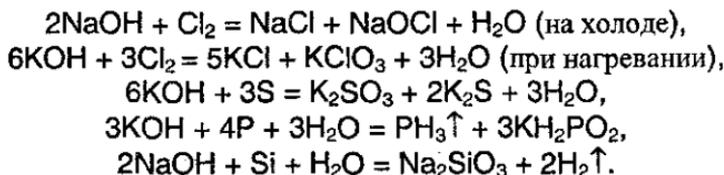
Основания могут вступать в реакцию с кислыми солями:



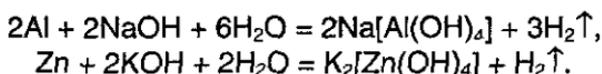
Основания не реагируют с металлами, так как гидроксид-ион не может принять электроны от атома металла, а ионы металлов, которые могли бы

быть восстановлены более активными металлами, дают нерастворимые в воде основания.

Необходимо особенно подчеркнуть *способность растворов щелочей реагировать с некоторыми неметаллами* (галогенами, серой, белым фосфором, кремнием):



Кроме того, концентрированные растворы щелочей при нагревании способны растворять также и некоторые металлы (те, соединения которых обладают амфотерными свойствами):



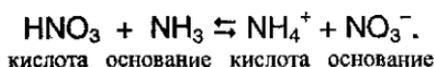
§ 9.5. Кислоты

Определение кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации было дано ранее (см. § 6.5). Дальнейшее развитие химии потребовало уточнить и дополнить определения кислот и оснований.

Согласно *протонной* теории кислот и оснований, предложенной И. Бренстедом, *кислотой* называют вещество, *отщепляющее* при данной реакции *протоны*, а *основанием* — вещество, способное *принимать протоны*. Любая реакция отщепления протона выражается уравнением



На базе таких представлений понятными становятся *основные свойства аммиака*, который за счет неподеленной пары электронов атома азота эффективно принимает протон при взаимодействии с кислотами, образуя за счет донорно-акцепторной связи (см. § 3.2) ион аммония:

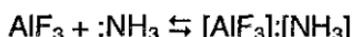


Еще более общее определение кислот и оснований. Г. Льюис предположил, что кислотно-основные взаимодействия совсем не-

обязательно происходят с переносом протона. В определении кислот и оснований по Льюису основная роль отводится участию электронных пар в химическом взаимодействии.

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько пар электронов, называют кислотами Льюиса.

Так, например, фторид алюминия AlF_3 — кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком:



Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют основаниями Льюиса. В только что рассмотренном примере аммиак является основанием.

Определение Г. Льюиса охватывает все кислотно-основные процессы, рассмотренные ранее предложенными теориями. В табл. 9.2 сопоставлены различные определения кислот и оснований, используемые в настоящее время.

Таблица 9.2. Сопоставление определений кислот и оснований

Класс веществ	Определения кислот и оснований		
	по Аррениусу	по Бренстеду-Лоури	по Льюису
Кислоты	Отдают H^+	Отдают H^+	Принимают электронные пары
Основания	Отдают OH^-	Принимают H^+	Отдают электронные пары

Номенклатура и классификация кислот. Поскольку существуют различные определения кислот, то их классификация и номенклатура довольно условны.

По числу атомов водорода, способных к отщеплению в водном растворе, кислоты делят на *одноосновные* (например, HF , HNO_2), *двухосновные* (H_2CO_3 , H_2SO_4) и *трехосновные* (H_3PO_4).

По составу кислоты делят на *бескислородные* (HCl , H_2S) и *кислородсодержащие* (HClO_4 , HNO_3).

Обычно названия кислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*, если степень окисления неметалла равна номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*:

HClO_4 — хлорная кислота
 HClO_3 — хлорноватая кислота
 HClO_2 — хлористая кислота
 HClO — хлорноватистая кислота
 H_2CO_3 — угольная кислота

H_3AsO_4 — мышьяковая кислота
 HNO_3 — азотная кислота
 HNO_2 — азотистая кислота
 H_2SO_4 — серная кислота
 H_2SO_3 — сернистая кислота

Названия бескислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончания *-водородная*:

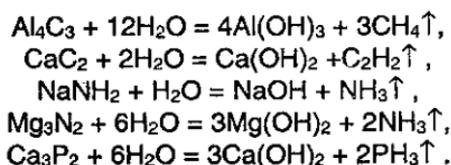
HF – фтороводородная кислота
HCl – хлороводородная кислота
HBr – бромоводородная кислота

HI – иодоводородная кислота
H₂S – сероводородная кислота
H₂Se – селеноводородная кислота

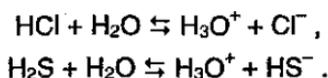
Если рассмотреть полярность связи водород — элемент в пределах периода, то легко можно связать полярность этой связи с положением элемента в периодической системе. От атомов металлов, легко теряющих валентные электроны, атомы водорода принимают эти электроны, образуя устойчивую двухэлектронную оболочку типа оболочки атома гелия, и дают ионно построенные гидриды металлов (см. гл. 10).

Атомы элементов III-IV групп — бор, алюминий, углерод, кремний — образуют с атомами водорода ковалентные, слабо полярные связи, не склонные к диссоциации. Однако с ростом заряда атома в пределах периода, т.е. для элементов V-VII групп, полярность связи элемент-водород вновь увеличивается, но характер распределения зарядов в возникающем диполе иной, чем для элементов, склонных к потере электронов. Атомы неметаллов, у которых для завершения электронной оболочки необходимо несколько электронов, оттягивают (поляризуют) к себе пару электронов связи тем сильнее, чем больше заряд ядра. Поэтому в рядах CH₄ – NH₃ – H₂O – HF или SiH₄ – PH₃ – H₂S – HCl связи атомов водорода, оставаясь ковалентными, приобретают более полярный характер, а атом водорода в диполе связи элемент-водород становится более электроположительным. Если полярные молекулы оказываются в полярном растворителе, то может происходить процесс электролитической диссоциации (подробно см. § 6.5).

Как уже указывалось, оксид водорода — вода H₂O — сам способен к процессам частичной диссоциации $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Естественно предположить, что водородные соединения элементов IV-V групп будут менее склонны к диссоциации, и в водных растворах всегда будет присутствовать более диссоциированное по связи Э–Н (C–H, N–H, P–H) соединение — вода. И действительно, соединения элементов IV-V групп с металлами, в которых имеются ионные связи Э–металл, разрушаются водой, проявляющей в данном случае роль сильной кислоты по отношению к соответствующим водородным соединениям и их анионам:

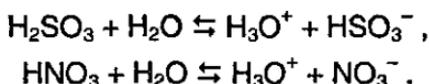


Напротив, для водородных соединений элементов VI и VII групп связь Э-Н будет не менее полярна, чем в молекулах воды, и они смогут диссоциировать по этой связи, причем образующийся ион водорода обратимо переходит на электронную пару воды с образованием иона гидроксония:



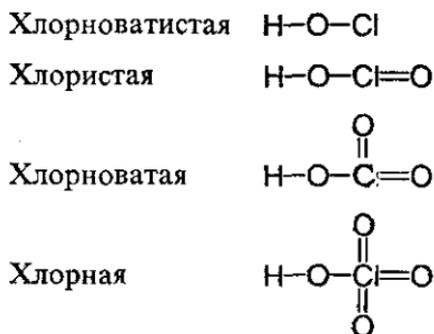
Ионный разрыв связи Э-Н протекает тем легче, чем больше размер атома, поэтому в ряду галогеноводородных кислот сила кислот возрастает от HF к HI.

У кислородсодержащих кислот наблюдается аналогичная картина, их специфика заключается в том, что во всех этих кислотах имеется связь Н-О-Э и естественно, что под влиянием связи О-Э будет меняться полярность связи Н-О. В большинстве случаев она выше полярности связи Н-О-Н, а тем более связи Н-О-металл. Поэтому эти кислоты диссоциируют, как правило, легче, чем вода:



На нескольких примерах рассмотрим *чрезвычайно важную особенность кислородсодержащих кислот*, образованных элементами, способными проявлять различную степень окисления. Хорошо известно, что *хлорноватистая кислота* HClO является *очень слабой* кислотой, HClO_2 — также *слабая*, но сильнее хлорноватистой, HClO_3 — *сильная* кислота. Хлорная кислота HClO_4 — *самая сильная* из кислот в этом ряду и одна из самых сильных среди всех неорганических кислот.

Рассмотрим структурные формулы этих кислот

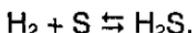
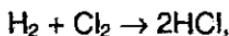


Для диссоциации по кислотному типу необходим разрыв связи О-Н. Как можно объяснить уменьшение прочности этой связи в ря-

ду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$? В этом ряду увеличивается число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. Каждый раз, когда образуется новая связь кислорода с хлором, от атома хлора, а следовательно, и от первичной связи $\text{O}-\text{Cl}$ оттягивается некоторая доля электронной плотности. В результате этого часть электронной плотности оттягивается и от связи $\text{O}-\text{H}$, которая за счет этого ослабляется.

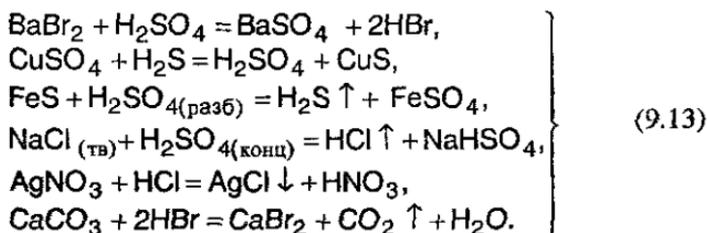
Такая закономерность — усиление кислотных свойств с возрастанием степени окисления центрального атома — характерна не только для хлора, но и для других элементов. Например, азотная кислота HNO_3 , в которой степень окисления азота равна +5, является более сильной кислотой, чем азотистая кислота HNO_2 (степень окисления азота +3); серная кислота H_2SO_4 (S^{+6}) — более сильная, чем сернистая кислота H_2SO_3 (S^{+4}).

Получение кислот. 1. Бескислородные кислоты могут быть получены при непосредственном соединении неметаллов с водородом (см. § 11.2 и § 12.2):

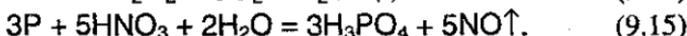
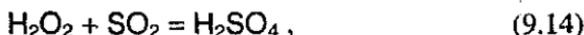


2. Кислородсодержащие кислоты нередко могут быть получены при взаимодействии кислотных оксидов с водой (см. выше реакции (9.5)).

3. Как бескислородные, так и кислородсодержащие кислоты можно получить по реакциям обмена между солями и другими кислотами:



4. В ряде случаев для получения кислот могут быть использованы окислительно-восстановительные реакции:

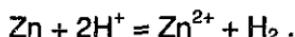


Химические свойства кислот можно разделить на две группы: 1) общие для всех кислот реакции, связанные с наличием в их рас-

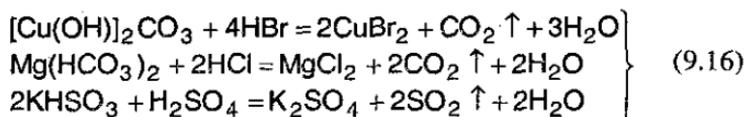
творак иона H^+ (иона гидроксония H_3O^+), и 2) *специфические*, т.е. характерные для *конкретных кислот*.

Ион водорода может, с одной стороны, вступать в *окислительно-восстановительные* реакции, восстанавливаясь до водорода, а с другой стороны, вступать в реакции соединения с отрицательно заряженными или нейтральными частицами, имеющими неподеленные пары электронов (*кислотно-основное взаимодействие*).

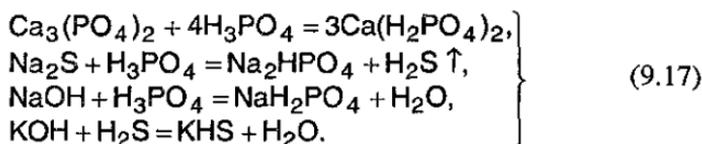
К *первому типу превращений* кислот относятся реакции кислот с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, например



К *кислотно-основному типу* относятся реакции с основными оксидами и основаниями (см. выше *реакции* (9.3), (9.8), (9.12)), а также со средними (см. выше *реакции* (9.13)), основными, а иногда и кислыми солями:



Заметим, что многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем легкость диссоциации по каждой из ступеней падает, поэтому для многоосновных кислот вместо средних солей часто образуются кислые (в случае избытка реагирующей кислоты):



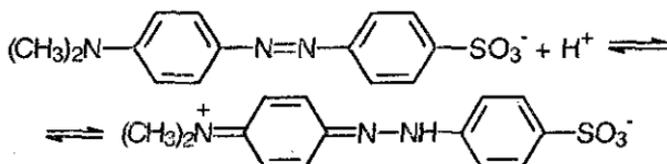
На первый взгляд, совершенно удивительным воспринимается известный факт образования кислых солей *одноосновной* (!) фтороводородной (плавиковой) кислотой. Однако этот факт объясняется очень просто. В отличие от всех других галогеноводородных кислот, плавиковая кислота в растворах частично полимеризована (за счет водородных связей — см. § 3.7) с образованием молекул $(HF)_x$ — H_2F_2 , H_3F_3 и т.д.

Частным случаем кислотно-основного взаимодействия являются *реакции кислот с индикаторами*, приводящие к изменению окраски, что издавна используется для *качественного обнаружения кислот* в растворах.

В качестве индикаторов используют *лакмус* (в *нейтральной* среде — *фиолетовый*, в *кислой* — *красный*, в *щелочной* — *синий*), *метилоранж* (в *кислой* среде — *красный*, в *нейтральной* — *оранже-*

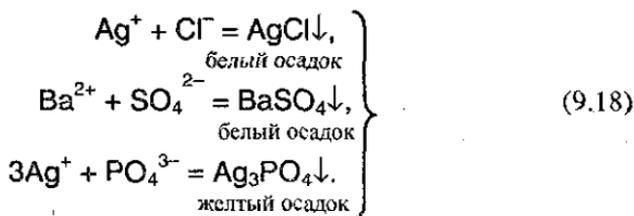
вый, в щелочной — желтый), конго красный (в сильно кислой среде — синий, в нейтральной и щелочной — красный) и многие другие.

Индикаторы обычно представляют собой сложные органические вещества кислого или основного характера, обратимо образующие соли с кислотами и основаниями. Причины изменения окраски индикаторов связаны с изменением строения и вытекающим отсюда изменением светопоглощения. Для иллюстрации приведем, какие изменения происходят с метилоранжем (солью органической серо- и азотосодержащей кислоты):



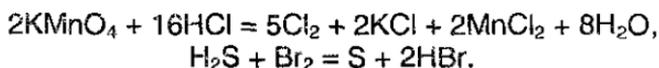
В щелочной среде желтая форма, в кислой среде красная форма. В нейтральной среде смесь равных количеств желтой и красной форм дает оранжевую окраску.

Вторая группа реакций кислот связана со специфическими особенностями различных кислот и подразделяется на два типа: реакции, приводящие к образованию нерастворимых солей, и окислительно-восстановительные превращения. Если реакции первой группы, связанные с наличием иона H^+ , были общими для всех кислот (качественные реакции для обнаружения кислот вообще), то реакции второй группы могут служить качественными на отдельные кислоты:

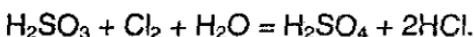


Другой большой подкласс специфических реакций кислот связан с их окислительно-восстановительными возможностями.

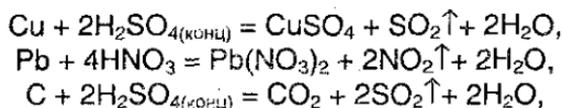
Бескислородные кислоты в водном растворе могут только окисляться:



Кислородсодержащие кислоты могут окисляться только, когда центральный атом в них находится в промежуточной степени окисления, как, например, в сернистой кислоте (см. также реакцию (9.14)):



Многие кислородсодержащие кислоты, в которых центральный атом имеет максимальную степень окисления (S^{+6} , N^{+5} , Cr^{+6}) проявляют свойства сильных окислителей (H_2SO_4 является сильным окислителем только при высокой концентрации):



§ 9.6. Соли

Классификация и номенклатура. Определение *солей* с точки зрения теории диссоциации см. в § 6.6. Соли принято делить на три группы: *средние, кислые и основные*. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: *двойные соли*, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (доломит), $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит), $KAl(SO_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); *смешанные соли*, в которых содержится один катион и два разных аниона: $CaOCl_2$ (или $Ca(OCl)Cl$); *комплексные соли*, в состав которых входит комплексный ион, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими лигандами (см. § 3.7): $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтая кровяная соль), $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль), $[NaAl(OH)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$; *гидратные соли*¹, в которых содержатся молекулы кристаллизационной воды: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль).

Название солей образуется из названия аниона, за которым следует название катиона.

Для солей бескислородных кислот к названию неметалла добавляется суффикс *-ид*, например хлорид натрия $NaCl$, сульфид железа (II) FeS и др.

При наименовании солей кислородсодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляется окончание *-ат* для высших степеней окисления, *-ит* для более низких (для некоторых кислот используется приставка *гипо-* для низких степеней окисления

¹ Строго говоря, гидратные соли также относятся к комплексным солям, поэтому, например, формула медного купороса может быть записана как $[Cu(H_2O)_5]SO_4$.

неметалла; для солей хлорной и марганцовой кислот используется приставка *пер-*): карбонат кальция CaCO_3 , сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфит железа (II) FeSO_3 , гипохлорит калия KOCl , хлорит калия KClO_2 , хлорат калия KClO_3 , перхлорат калия KClO_4 , перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Кислые и основные соли можно рассматривать как продукт неполного превращения кислот и оснований. По международной номенклатуре атом водорода, входящий в состав кислой соли, обозначается приставкой *гидро-*, а группа OH — приставкой *гидрокси-*: NaHS — гидросульфид натрия, NaHSO_3 — гидросульфит натрия, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — гидроксид хлорида магния, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксид хлорида алюминия.

В названиях комплексных ионов сначала указываются лиганды. Название комплексного иона завершается названием металла с указанием соответствующей степени окисления (римскими цифрами в скобках). В названиях комплексных катионов используются *русские названия металлов*, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминмеди (II), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ — сульфат диаминсеребра (I). В названиях комплексных анионов используются *латинские названия металлов* с суффиксом *-ат*, например: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксид алюмината калия, $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксид хромата натрия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (II) калия.

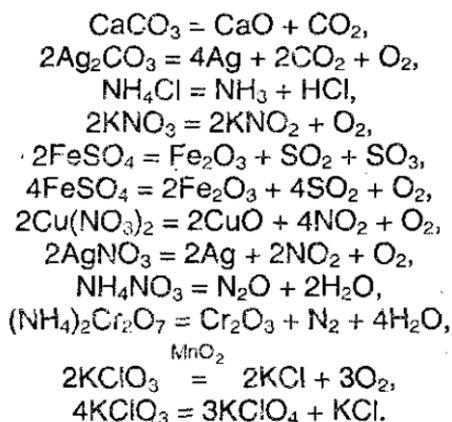
Названия гидратных солей образуются двумя способами. Можно воспользоваться системой наименования комплексных катионов, описанной выше; например, медный купорос $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в таком случае будет называться сульфат тетраакво меди (II). Однако для наиболее известных гидратных солей чаще всего степень гидратации указывают численной приставкой к слову «гидрат», например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат сульфата меди (II), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — декагидрат сульфата натрия, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигидрат хлорида кальция.

Способы получения и химические свойства. Соли тесно связаны со всеми остальными классами неорганических соединений и могут быть получены практически из любого класса. Большинство способов получения солей практически обсуждено выше (см. реакции (9.1)-(9.3), (9.6)-(9.13), (9.16)-(9.18)).

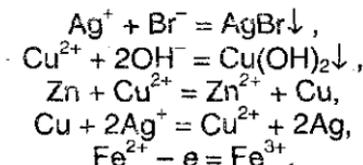
Соли бескислородных кислот, кроме того, могут быть получены при непосредственном взаимодействии металлов и неметаллов (Cl, S и т.д.).

Многие соли устойчивы при нагревании. Однако, соли аммония, а также некоторые соли малоактивных металлов, слабых кислот и

кислот, в которых элементы проявляют высшие или низшие степени окисления, при нагревании разлагаются:

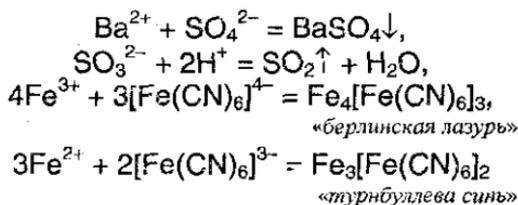


При химических реакциях солей проявляются особенности как катионов, так и анионов, входящих в их состав. Ионы металлов, находящиеся в растворах, могут вступать в реакции с другими анионами с образованием нерастворимых соединений или же в окислительно-восстановительные реакции:

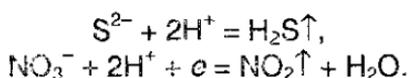


Первые две реакции показывают, что соли могут реагировать с кислотами, солями или основаниями, а последние три указывают на окислительные и восстановительные свойства солей.

С другой стороны, анионы, входящие в состав солей, могут соединяться с катионами с образованием осадков или малодиссоциированных соединений, а также участвовать в окислительно-восстановительных реакциях:



(подробно о берлинской лазури и турнбуллевой сини — см. § 17.4),

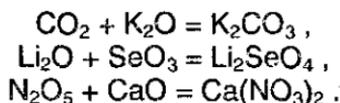


Таким образом, соли могут реагировать с солями, кислотами (по типу обмена), металлами и неметаллами.

§ 9.7. Задачи с решениями

Задача 56. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 2-го периода и оксидом элемента 4-го периода.

Решение. Один из оксидов должен быть основным (или амфотерным), а другой — кислотным (или амфотерным). Во II периоде Li_2O — основной оксид, BeO — амфотерный, CO_2 и N_2O_5 — кислотные. В IV периоде K_2O , CaO , FeO — основные оксиды, Cr_2O_3 — амфотерный, As_2O_5 , CrO_3 , SeO_3 — кислотные оксиды. Уравнения реакций:

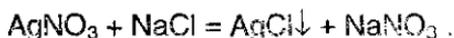


Задача 57. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

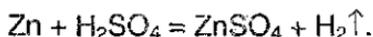
Решение. а) Железо при нагревании с серой образует сульфид железа (II):



б) Соли вступают друг с другом в обменные реакции в водном растворе, если один из продуктов реакции выпадает в осадок:



в) Соли образуются при растворении металлов в кислотах:



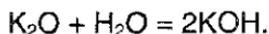
Задача 58. Приведите примеры реакций образования основания: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

Решение. а) Из двух простых веществ можно получить единственное основание — аммиак (основание Льюиса):



Реакция протекает при высоких давлениях и температуре в присутствии катализаторов.

б) Два сложных вещества, образующих основание, это, например, — оксид щелочного металла и вода:

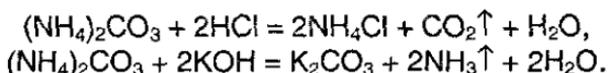


в) Щелочные и щелочноземельные металлы активно реагируют с водой, образуя щелочь и водород:



Задача 59. Приведите уравнения реакций одной и той же средней соли а) с кислотой, б) с основанием.

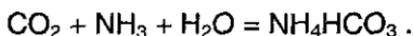
Решение. Реагировать как с кислотой, так и с основанием могут соли аммония и слабых кислот, например карбонат аммония:



Последняя реакция протекает при нагревании.

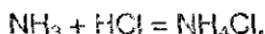
Задача 60. Приведите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется кислая соль.

Решение. Пример — образование гидрокарбоната аммония при пропускании избытка углекислого газа через водный раствор аммиака:

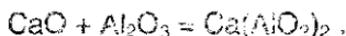


Задача 61. Приведите примеры образования солей а) из двух газообразных веществ, б) из двух твердых веществ, в) из твердого и газообразного веществ.

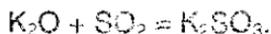
Решение. а) В газовой фазе может протекать реакция между газообразным основанием (аммиаком) и газообразной кислотой (хлороводородом):



б) Из двух твердых веществ соль образуется при нагревании основного и амфотерного оксидов, например:



в) Твердое вещество — основной оксид (или основание), газообразное вещество — кислотный оксид:



§ 9.8. Задачи для самостоятельного решения

394. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 3-го периода и оксидом элемента 5-го периода.

395. Напишите уравнения реакций, в которых при взаимодействии с водой образуются растворимые и нерастворимые соединения.

396. А — простое вещество; В — сложное вещество. Приведите примеры реакций: $A + B \rightarrow \dots$; $A + \text{другое вещество} \rightarrow \dots$; $B + \text{другое сложное вещество} \rightarrow \dots$

397. Приведите уравнения реакций одной и той же средней соли а) с кислотой, б) с основанием.

398. Приведите пример реакции между двумя сложными веществами, среди продуктов которой есть простое вещество.

399. Приведите пример реакции, в ходе которой из трех сложных веществ образуется средняя соль.

400. Приведите в общем виде уравнение реакции окисления металла ионами водорода.

401. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме: оксид + соль \rightarrow оксид + соль.

402. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме: кислая соль + основание \rightarrow средняя соль + средняя соль.

403. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме: оксид + кислота \rightarrow оксид + кислота.

404. Приведите уравнение реакции, соответствующей схеме: соль + слабая кислота \rightarrow соль + сильная кислота.

405. Напишите уравнение реакции между:

- двумя оксидами,
- двумя основаниями,
- двумя кислотами,
- двумя средними солями,
- двумя кислыми солями.

Глава 10.

ВОДОРОД — УНИКАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

§ 10.1. Общее рассмотрение

Систематическое изучение свойств элементов начнем с изучения свойств водорода, имеющего по сравнению с другими элементами наиболее простое строение атома. Его электронная конфигурация в основном состоянии $1s^1$. Простота электронной структуры атома водорода, однако, не означает, что его физические и химические свойства наиболее просты. Наоборот, они удивительным образом отличаются от свойств всех других элементов.

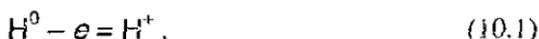
Строение атома и положение в периодической таблице. Атом водорода имеет самое простое строение: он состоит из ядра, представляющего собой один протон, а также из одного электрона, который находится на окружающей ядро $1s$ -орбитали (см. § 2.2). Такая простая структура обуславливает множество уникальных свойств водорода. Во-первых, атом водорода имеет лишь валентную электронную оболочку. Поэтому ее единственный электрон не экранирован от действия заряда ядра внутренними электронами. Во-вторых, этой внешней оболочке достаточно приобрести или потерять лишь один электрон, чтобы достичь устойчивой электронной конфигурации. Наконец, поскольку атом водорода состоит всего из одного электрона и одного протона, он имеет очень малые размеры. В самом деле, его *ковалентный радиус*¹ (0,03 нм) имеет минимальное значение среди всех элементов. Эти особенности объясняют многие отличительные свойства водорода и его *особое положение в периодической таблице*.

Какое место должен занимать водород в Периодической таблице? Вопрос кажется странным, конечно же, водород должен занимать первое место. *Но в какую группу его поместить?* Здесь единого мнения нет. В одних случаях водород помещают в подгруппу щелочных металлов, в других — в подгруппу галогенов. Некоторые составители периодической таблицы ставят его и в первую, и в

¹ Ковалентный радиус определяется как половина межъядерного расстояния (длины связи) между двумя одинаковыми атомами, связанными друг с другом ковалентной связью (см. рис. 3.2).

седьмую группу. Чтобы понять, почему это возможно, сравним его свойства со свойствами щелочных металлов и галогенов, поскольку взаимосвязь между элементами одной группы основывается на всех их свойствах.

Атом водорода имеет электронную конфигурацию $1s^1$, т.е. он имеет единственный валентный электрон, как и все щелочные металлы, и так же, как эти металлы, он способен превращаться в положительно заряженный ион, отдавая электрон:



Однако сходство реакций водорода, протекающих по схеме (10.1) с аналогичными превращениями щелочных металлов весьма формальное. Сопоставление его энергии ионизации с энергией ионизации лития и натрия (табл. 10.1) показывает, что водород очень сильно отличается от остальных элементов I группы — щелочных металлов.

Таблица 10.1. Энергии ионизации водорода, лития и натрия

Элемент	Энергия ионизации, кДж/моль
Водород	1310
Литий	520
Натрий	500

Если удаление одного электрона от атома щелочного металла происходит достаточно легко и приводит к образованию устойчивой конфигурации инертного газа, то потеря электрона атомом водорода требует больших затрат энергии (см. табл. 10.1), при этом он полностью лишается электронов. Это приводит к тому, что образующийся ион H^+ представляет собой протон, размеры которого¹ меньше размеров катионов любых других элементов. Вследствие этого он оказывает громадное поляризующее действие, и все соединения водорода, даже с наиболее активными неметаллами, являются веществами с полярной ковалентной связью (например, H_2O , HF , HNO_3).

Таблица 10.2. Средство к электрону водорода, фтора и хлора

Элемент	Средство к электрону, кДж/моль
Водород	-72
Фтор	-332,6
Хлор	-364

¹ Эффективный радиус протона чрезвычайно мал ($\sim 10^{-6}$ нм!).

Атомы водорода способны, хоть и с трудом (см. табл. 10.2), *не только отдавать, но и присоединять электрон*, приобретая при этом электронную конфигурацию инертного газа гелия и образуя ион H^- :



В виде таких ионов H^- водород находится, например, в *гидридах* (соединениях с металлами). Способность водорода вступать в реакцию по схеме (10.2) аналогична способности галогенов присоединять электроны, приобретая при этом конфигурацию инертных газов (см. § 11.1). По этому свойству его, казалось бы, можно поместить вверху VII группы вместе с галогенами. Тем более, что по многим своим *физическим свойствам* водород напоминает галогены. Например, так же, как фтор и хлор, водород при обычных условиях двухатомный газ, а не металл. Он имеет низкую температуру кипения ($-252,8^\circ C$) и плавления ($-259,2^\circ C$), как и галогены (см. табл. 11.1).

Однако водород не является *p*-элементом, и сопоставление его сродства к электрону со сродством к электрону фтора и хлора (табл. 10.2) показывает, что в VII группе ему не место. Отметим также, что, хотя водород подобно галогенам образует двухатомные молекулы, связь в молекуле водорода намного прочнее, чем в молекулах фтора или хлора. В этом можно убедиться, сопоставляя энергию связи в молекуле водорода (436 кДж/моль) с аналогичными характеристиками галогенов (см. табл. 11.1).

Таким образом, несмотря на некоторые похожие свойства, отмеченные для водорода, галогенов и щелочных металлов, формальное отнесение водорода к одной из групп не позволяет правильно предсказать все его свойства по аналогии со свойствами других элементов этих групп.

Все отмеченные факты убеждают, что *правильнее всего рассматривать водород как особый химический элемент, не имеющий полных аналогов*.

Изотопы. Существуют три изотопные формы водорода: протий 1_1H , дейтерий 2_1H и тритий 3_1H (см. § 2.4). В природном водороде содержится 99,985% изотопа 1_1H , остальные 0,015% приходятся на долю дейтерия. Тритий представляет собой неустойчивый радиоактивный изотоп и поэтому встречается лишь в виде следов. Он испускает β -частицы и имеет период полураспада 12,26 года (см. табл. 2.2).

Все изотопные формы водорода обладают практически одинаковыми химическими свойствами. Однако они различаются по физи-

ческим свойствам. В табл. 10.3 указаны некоторые физические свойства водорода и дейтерия.

Таблица 10.3. Физические свойства H_2 и D_2

Физические свойства	H_2	D_2
Относительная молекулярная масса	2,016	4,028
Температура плавления, °C	-259,2	-254,5
Температура кипения, °C	-252,6	-249,4

Для каждого соединения водорода существует его дейтериевый аналог. Важнейшим из них является оксид дейтерия D_2O , так называемая *тяжелая вода*. Она используется в качестве замедлителя в ядерных реакторах некоторых типов.

Оксид дейтерия получают электролизом воды. По мере того, как на катоде происходит выделение H_2 , остающаяся вода обогащается оксидом дейтерия. В среднем, этот метод позволяет получать из 100 л воды $7,5 \text{ см}^3$ 60%-ного D_2O .

Распространенность в природе. Водород входит в состав самых простых соединений, с которых начинается изучение химии в школе, как, например, вода H_2O , метан CH_4 , серная кислота H_2SO_4 , аммиак NH_3 , этанол C_2H_5OH , уксусная кислота CH_3COOH и т.д. Это не случайно, поскольку во Вселенной водород *самый распространенный элемент* — он составляет до 90% Солнца и многих звезд; гигантские планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн в основном состоят из водорода. Среди элементов, существующих на Земле, водород — девятый по распространенности. Он составляет 0,8% массы Земли и встречается почти в стольких же различных соединениях, как и углерод. *Наиболее важным соединением водорода, встречающимся в природе, является вода.* Водород входит также в состав угля, нефти, а также во все животные и растительные организмы. В свободном состоянии водород встречается крайне редко; он входит в состав газов, выделяемых вулканами. Однако водород постоянно улетучивается из земной атмосферы в космическое пространство.

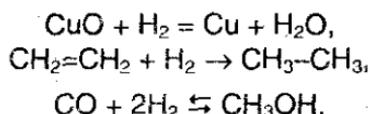
§ 10.2. Химические свойства водорода

Даже из общего рассмотрения ясно, что в зависимости от обстоятельств водород может проявлять как окислительную, так и восстановительную способность (см. схемы (10.1) и (10.2)).

Энергия связи в молекуле водорода велика, что объясняет сравнительно малую активность *молекулярного* водорода при обычных условиях. Так, при обычной температуре водород реагирует лишь со фтором (даже в темноте) и с хлором при освещении (см. § 11.2). При повышенной температуре водород реагирует со многими веществами, например, с кислородом, образуя воду с выделением большого количества теплоты. Эта реакция подробно описана в § 5.1 (см. реакции (5.6)-(5.7)).

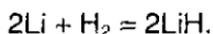
При нагревании водород *обратимо* реагирует также с бромом, иодом (см. реакции 1-3 в § 5.3), серой (§ 12.2) и азотом, причем с последним только в присутствии катализатора и при высоком давлении (реакция синтеза аммиака очень детально обсуждена в § 5.4).

Водород при нагревании способен реагировать не только с простыми, но и со сложными веществами:

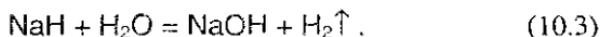


Во всех упомянутых выше реакциях водород является *восстановителем*, образуя соединения, где его степень окисления равна +1.

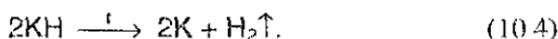
Окислительная способность водорода проявляется в реакциях со многими активными металлами при повышенных температурах и давлении. В этих реакциях образуются *гидриды*, где степень окисления водорода равна -1, например:



По внешнему виду и многим физическим свойствам гидриды похожи на соответствующие галогениды. Так, например, гидрид натрия — белое кристаллическое соединение, напоминающее хлорид натрия. Однако химические свойства NaH и NaCl сильно различаются. Так, NaCl растворяется в воде и диссоциирует в растворе на ионы. Гидрид натрия водой разлагается с образованием щелочи и водорода:



Кроме того, в отличие от галогенидов металлов, при нагревании гидридов они разлагаются еще до достижения своей температуры плавления, например:



Эти сравнения еще раз убеждают нас в том, насколько различны по своим химическим свойствам водород и галогены. Более того, сходство химических свойств водорода и щелочных металлов также является формальным. Так, водород, реагируя с хлором, дает хлористый водород — газообразное вещество с *полярной* связью, тогда как щелочные металлы, реагируя с хлором, дают твердые хлориды с *ионными связями*.

Таким образом, по совокупности всех свойств водорода его следует рассматривать отдельно как «самостоятельную группу».

В заключение отметим, что *атомарный* водород обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с молекулярным водородом. Так, атомарный водород уже при комнатной температуре реагирует с серой, азотом, бромом, образуя соединения того же состава, что и молекулярный водород. Некоторые оксиды металлов, такие, как PbO , CuO , HgO , восстанавливаются до свободных металлов атомарным водородом также при обычных температурах. Причиной большой реакционной способности атомарного водорода является то, что в этом случае не требуется энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле H_2 .

§ 10.3. Получение водорода и его применение

Мировой уровень промышленного получения водорода достигает нескольких миллионов тонн в год.

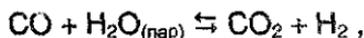
В промышленности водород получают несколькими способами.

1. *Электролиз водных растворов солей* (электролиз раствора $NaCl$ см. § 11.3).

2. *Пропускание паров воды над раскаленным коксом* при температуре $\sim 1000^\circ C$:



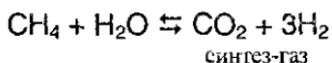
Вначале получают *водяной газ*, т.е. смесь H_2 , H_2O и CO , которую затем пропускают над катализатором из оксида железа (III) при температуре $450^\circ C$. В этом случае оксид углерода также реагирует с водой:



при этом происходит превращение оксида углерода (II) в оксид углерода (IV) (иногда это превращение называют *реакцией сдвига*).

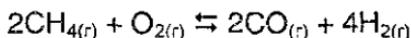
Двуокись углерода удаляют затем из смеси растворением ее в воде под высоким давлением.

3. *Получение из природного газа.* Современные методы получения больших количеств водорода основаны на *конверсии с водяным паром* природного газа, содержащего метан (см. § 19.7). На первой стадии этого процесса смесь природного газа с водяным паром пропускают над поверхностью никелевого катализатора при температуре порядка 1000 °С:



Полученная смесь называется *синтез-газ*, поскольку она используется как источник водорода при синтезе аммиака в процессе Габера (см. § 5.4). На второй стадии синтез-газ превращают в диоксид углерода и воду с помощью реакции сдвига, а затем удаляют из полученной смеси диоксид углерода, как это описано выше.

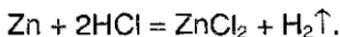
Водород получают также из природного газа путем каталитического окисления метана кислородом:



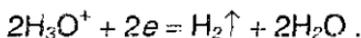
4. *Крекинг и риформинг углеводородов.* Водород получают в качестве побочного продукта при переработке нефти в процессах крекинга и риформинга углеводородов (см. § 19.7).

В лабораторных условиях для получения водорода используют следующие методы:

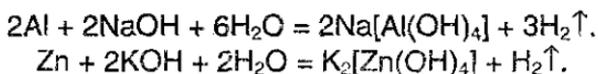
1. *Получение водорода действием разбавленных кислот на металлы.* Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений (см. гл. 8) левее водорода, реагируют с разбавленной серной или соляной кислотой, образуя соль и водород. Для проведения такой реакции чаще всего используют цинк и разбавленную соляную кислоту:



2. *Получение водорода с помощью электролиза.* При электролизе разбавленных водных растворов щелочей или кислот на катоде происходит выделение водорода, например:



3. *Получение водорода действием щелочей на цинк или алюминий.* Цинк и алюминий реагируют с водными растворами гидроксида натрия и гидроксида калия, образуя водород:



4. Гидролиз гидридов (см. уравнение (10.3)).

5. Взаимодействие кальция с водой

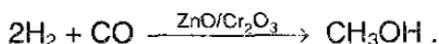


Применение водорода

Получение аммиака. Приблизительно 50% получаемого водорода используется для синтеза аммиака в процессе Габера (см. § 5.4). Приблизительно треть получаемого таким образом аммиака превращают затем в азотную кислоту, которая в свою очередь используется в производстве взрывчатых веществ, красителей и азотных удобрений.

Получение неорганических продуктов. Водород используется в производстве хлороводорода и соляной кислоты (см. гл. 11).

Получение органических продуктов. Водород используется в процессе синтеза метанола. Метанол получают при взаимодействии водорода и оксида углерода при температуре 400 °С и давлении 300 атм в присутствии катализатора из оксида цинка и оксида хрома (III):



Метанол используется как растворитель, а также в производстве других органических продуктов.

Переработка нефти. Приблизительно 12% всего производимого водорода используется на предприятиях по переработке нефти для гидрирования соединений серы, содержащихся в нефти. Это позволяет удалить вредные примеси серы из нефти.

Производство маргарина. Водород используется для гидрирования растительных масел в присутствии никелевого катализатора с целью получения твердых пищевых жиров — маргарина. В этом процессе происходит превращение двойных углерод-углеродных связей в растительных маслах в простые углерод-углеродные связи (см. гл. 27).

§ 10.4. Вода и пероксид водорода

Из огромного числа соединений водорода мы обсудим свойства его оксида (воды) и пероксида (перекиси водорода).

Вода. Вода — наиболее распространенное соединение на Земле. Ее количество достигает 10^{18} т, и она покрывает приблизительно четыре пятых земной поверхности. Это единственное химическое соединение, которое в природных условиях существует в виде жидкости, твердого вещества (лед) и газа (пары воды). Вода играет жизненно важную роль в промышленности, быту и в лабораторной практике; она совершенно необходима для поддержания жизни. Приблизительно две трети человеческого тела приходится на долю воды, и многие пищевые продукты состоят преимущественно из воды (табл. 10.4).

Вода — ковалентное соединение. Строение молекулы воды подробно рассмотрено в § 3.4 (см. рис. 3.4). Чистая вода в природе не существует, она всегда загрязнена различными солями, растворенными в ней. Для очистки от примесей воду «перегоняют», полученный продукт называется *дистиллированной водой*.

Таблица 10.4. Содержание воды в некоторых пищевых продуктах

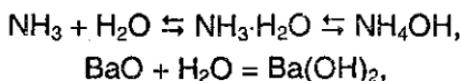
Пищевые продукты	Содержание воды, масс. %
Помидоры	95
Грибы	92
Молоко	87
Апельсины	86
Яблоки	84
Рыба	82
Картофель	76
Яйца	75
Мясо (говядина)	64

Чистая вода бесцветна, не имеет запаха и обладает специфическим неприятным вкусом. Редкой особенностью воды является то, что ее плотность в жидком состоянии при 4°C больше плотности льда, поэтому лед плавает на поверхности воды. Эта аномальное свойство воды объясняется существованием в ней водородных связей, которые связывают молекулы как в жидком, так и в твердом состоянии (см. § 3.7). Поскольку вода обладает значительным дипольным моментом, она является хорошим растворителем для веществ с ионным и полярным характером связей; растворение веществ сопровождается гидратацией (см. § 6.1), а водные растворы веществ

являются, как правило, электролитами. Чистая вода является слабым электролитом и плохо проводит электрический ток (подробнее см. раздел «Ионное произведение воды» в § 6.5).

Химические реакции с участием воды. Вода участвует во множестве химических реакций в качестве растворителя, реагента либо продукта. Здесь мы обсудим важнейшие типы химических реакций, в которых вода участвует в качестве реагента.

1. *Кислотно-основные реакции.* Вода обладает *амфотерными* свойствами. Это означает, что она может выступать как в роли кислоты, например:



так и в роли основания, например:



2. Вода воздействует гидролитически на многие соли, образуя либо *гидраты* (гидратная вода в кристаллах солей называется *кристаллизационной*):



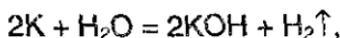
либо продукты гидролиза:



Реакции гидролиза солей подробно обсуждаются в § 6.7.

Гидролиз органических соединений также широко распространен. Один из наиболее известных примеров — гидролиз сложных эфиров (см. гл. 27).

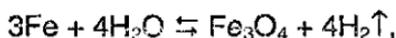
3. Вода окисляет металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до олова (см. табл. 8.1). Например, с щелочными металлами вода бурно реагирует на холоде:



с алюминием (предварительно очищенным от оксидной пленки) при кипячении:



а с железом — в виде пара при сильном нагревании:



Пероксид водорода (перекись водорода) H_2O_2 — тяжелая полярная жидкость голубоватого цвета, строение которой показано на рис. 10.1.

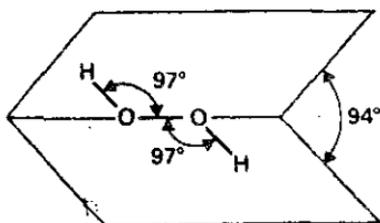
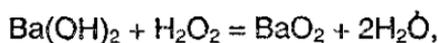


Рис. 10.1. Строение молекулы пероксида водорода.

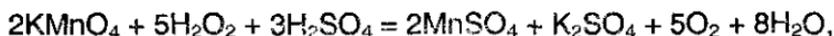
В жидком состоянии молекулы пероксида водорода сильно ассоциированы благодаря водородным связям. Поскольку пероксид водорода имеет больше возможностей к образованию таких связей (ввиду большего числа атомов кислорода на один атом водорода), чем вода, то он имеет большие плотность, вязкость и температуру кипения ($150,2^\circ\text{C}$). Пероксид водорода смешивается с водой во всех отношениях, чистый H_2O_2 и весьма концентрированные растворы взрываются на свету; 30%-ный раствор пероксида водорода в воде имеет техническое название «пергидроль».

Пероксид водорода каталитически разлагается при комнатной температуре, выделяя в первый момент атомарный кислород. На этом основано использование 3%-ного раствора H_2O_2 в медицине.

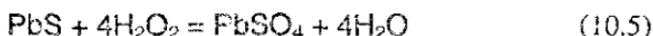
Пероксид водорода вступает в реакции трех типов: *без изменения пероксидной группировки*:



в качестве восстановителя:



и, что более характерно, в качестве окислителя (см. также реакцию (9.14)):



В лаборатории пероксид водорода обычно получают действием разбавленной серной кислоты на пероксид бария:



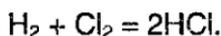
Пероксид водорода имеет разнообразное применение: для получения отбеливателей, вводимых в синтетические моющие средства; для получения различных пероксидов, особенно в органической хи-

мии; в реакциях полимеризации; для получения антисептических средств; для *реставрации живописи на основе свинцовых красок* (как это делается «химически» — см. § 12.4).

§ 10.5. Задачи с решениями

Задача 62. В сосуде имеется смесь водорода и хлора. Как изменится давление в сосуде при пропускании через смесь электрической искры?

Решение. При пропускании искры газы реагируют по уравнению:



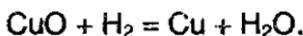
В результате этой реакции общее количество молекул в газовой фазе не изменяется, поэтому давление в сосуде также остается неизменным.

Задача 63. Газ, выделившийся при действии 2,0 г цинка на 18,7 мл 14,6%-ной соляной кислоты (плотность раствора 1,07 г/мл), пропустили при нагревании над 4,0 г оксида меди (II). Чему равна масса полученной твердой смеси?

Решение. При действии цинка на соляную кислоту выделяется водород:



который при нагревании восстанавливает оксид меди (II) до меди:



Найдем количества веществ в первой реакции:

$$m(\text{p-ра HCl}) = 18,7 \cdot 1,07 = 20,0 \text{ г.}$$

$$m(\text{HCl}) = 20,0 \cdot 0,146 = 2,92 \text{ г.}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 2,92/36,5 = 0,08 \text{ моль.}$$

$$\nu(\text{Zn}) = 2,0/65 = 0,031 \text{ моль.}$$

Цинк находится в недостатке, поэтому количество выделившегося водорода равно:

$$\nu(\text{H}_2) = \nu(\text{Zn}) = 0,031 \text{ моль.}$$

Во второй реакции в недостатке находится водород, поскольку $\nu(\text{CuO}) = 4,0/80 = 0,05$ моль. В результате реакции 0,031 моль CuO превратится в 0,031 моль Cu, а потеря массы составит:

$$m(\text{CuO}) - m(\text{Cu}) = 0,031 \cdot 80 - 0,031 \cdot 64 = 0,50 \text{ г.}$$

Масса твердой смеси CuO с Cu после пропускания водорода составит $4,0 - 0,5 = 3,5 \text{ г.}$

Ответ. 3,5 г.

§ 10.6. Задачи для самостоятельного решения

406. Как изменяются свойства водородных соединений элементов в периодах и группах?

407. Приведите два уравнения реакций, в одной из которых водород — окислитель, а в другой — восстановитель.

408. Бесцветный газ «А» с резким запахом хорошо растворяется в воде. При действии на водный раствор этого газа цинка выделяется горючий газ «В», который при пропускании над твердым веществом «С» черного цвета превращает его в простое вещество красного цвета. Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Напишите уравнения всех реакций.

409. Напишите пять уравнений реакций водорода со сложными неорганическими веществами. Укажите условия реакций.

410. Назовите пять классов органических соединений, которые могут реагировать с водородом. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

411. Твердое кристаллическое соединение, состоящее из одновалентного металла и одновалентного неметалла, энергично реагирует с водой и водными растворами кислот с выделением водорода. При взаимодействии с водой 2,4 г этого вещества выделился водород объемом 2630 мл (измерено при 37°C и 98 кПа), а раствор приобрел щелочную реакцию. Определите состав вещества и напишите уравнения его реакций с водой, соляной кислотой и хлором.

412. Имеется смесь азота и водорода. Азот получен термическим разложением 12,8 г нитрита аммония, водород — растворением 19,5 г цинка в избытке разбавленной серной кислоты. В соответствующих условиях газы прореагировали, а затем их пропустили через 100 мл 32%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,22 г/мл). Определите, какой газ оказался в избытке, и какова массовая доля

соли в растворе. Считать, что все реакции проходят с выходом 100%.

413. Анилин, полученный восстановлением 17 г нитробензола, был полностью прогидрирован. Газообразные продукты горения полученного соединения после приведения к нормальным условиям заняли объем 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензола, если выходы остальных реакций условно приняты равными 100%.

414. В закрытом сосуде объемом 26 л над 60 мл 90%-ной серной кислотой (плотность 1,82 г/мл) подожгли смесь водорода с избытком воздуха. После поглощения образовавшейся воды концентрация серной кислоты снизилась до 87%. Определите состав смеси газов до и после сжигания, если считать, что в воздухе содержится 21% кислорода по объему.

Глава 11.

ПОДГРУППА ГАЛОГЕНОВ

§ 11.1. Общее рассмотрение

Даже людям, далеким от химии, известно, что фтор входит в состав зубной пасты, а хлором дезинфицируют («хлорируют») воду в плавательных бассейнах. Соединения брома применяют в качестве успокоительного средства, а спиртовой раствор иода — как антисептик. Элементы фтор, хлор, бром, иод и астат составляют главную подгруппу VII группы — подгруппу *галогенов*. Последний элемент радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Все элементы обладают электронной конфигурацией ns^2np^5 , т.е. для образования конфигурации инертного газа им недостает одного электрона. Это обуславливает характерную степень окисления всех элементов -1 . *Фтор* — наиболее электроотрицательный элемент периодической системы, он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления. В то же время для хлора, брома, и иода известны степени окисления $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ, состоящих из двухатомных молекул типа Hal_2 . Физические свойства галогенов существенно различаются: так, при нормальных условиях фтор — бледно-желтый, трудносжижаемый газ; хлор — также газ желто-зеленого цвета, но сжигается легко; бром — красно-коричневая густая жидкость с тяжелыми коричневыми парами; иод — блестящие серо-черные кристаллы (табл. 11.1).

Таблица 11.1. Физические свойства галогенов*

Галоген (Hal_2)	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия связи $Hal-Hal$, кДж/моль
F_2	-219	-188	159
Cl_2	-101	-34	242
Br_2	-7	+59	193
I_2	+114	+184	151

* Данные взяты из книги Дж. Эмери. Элементы, М.: Мир, 1993.

Из табл. 11.1 видно, что энергия связи в Cl_2 больше, чем в F_2 , а в Br_2 — больше, чем в I_2 . Казалось бы, все логично объясняется: два атома галогена удерживаются друг около друга парой электронов, находящихся одновременно в поле притяжения обоих ядер. Чем

больше атомный радиус галогена, тем на большем расстоянии от ядер должны находиться обобществленные электроны, образующие связь, при этом электростатические силы уменьшаются, и должна действительно уменьшаться энергия связей. Однако F_2 *выпадает из общей закономерности* — прочность связи между атомами фтора меньше, чем между атомами хлора в молекуле Cl_2 .

Аномальное значение энергии диссоциации фтора до сих пор трактуется по-разному. Одна из гипотез связывает такое поведение фтора с тем, что, в отличие от всех других галогенов, у него нет свободных орбиталей во внешнем электронном слое. В молекуле хлора и других галогенов есть свободные d -орбитали. Действительно, например, в слое $n = 3$ у хлора заняты орбитали («ячейки») с побочным квантовым числом $l = 0$ (2 s -электрона), $l = 1$ (5 p -электронов), а орбитали с $l = 2$ (d -орбитали) свободны. В таком случае в молекуле Cl_2 возможно некоторое смещение электронной плотности из занятых орбиталей одного атома хлора к свободным d -орбиталям другого атома хлора. Таким образом осуществляется дополнительное взаимодействие (по типу донорно-акцепторной связи) между атомами хлора, которое и обуславливает повышение прочности молекулы Cl_2 и других галогенов, за исключением F_2 (рис. 11.1).

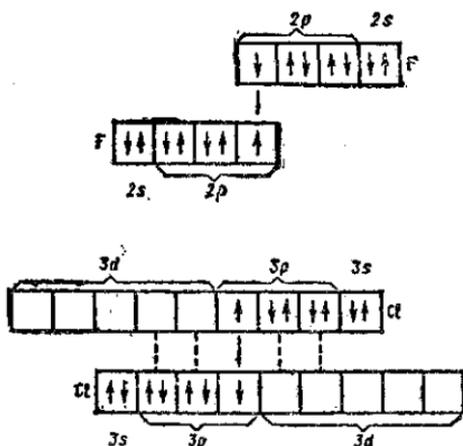


Рис. 11.1. Схема образования связей в молекулах F_2 и Cl_2 .

Галогены имеют характерный резкий запах, хорошо знакомый тем, кто посещает плавательные бассейны. Все галогены, особенно фтор и хлор, токсичны. Так, например, хлор оказывает сильное раздражающее действие, особенно на глаза и дыхательную систему. Он реагирует с водой, содержащейся в глазах, легких и слизистых оболочках органов дыхания, образуя соляную и хлорноватистую кислоты (см. уравнение реакции (11.3)).

Все галогены имеют большую летучесть. Объясняется это тем, что их молекулы удерживаются вместе лишь слабыми ван-дер-

ваальсовыми силами. Хотя ван-дер-ваальсовы силы постепенно нарастают при перемещении к нижней части группы галогенов, они остаются очень слабыми даже в кристаллах иода (см. рис. 4.7). В § 4.1 мы уже отмечали достаточно редкую особенность, характерную для иода — при нагревании под давлением 1 атм он *возгоняется*, т.е., не плавясь, превращается в пары, и наоборот, при охлаждении паров иод, минуя жидкое состояние, снова превращается в кристаллы.

Такое поведение иода при нагревании объясняется тем, что давление, соответствующее «тройной точке» на его диаграмме состояния (см. рис. 4.1), оказывается *выше давления насыщенных паров* во всем интервале температур вплоть до температуры плавления (114 °С): 0,0004 атм при 0 °С; 0,0108 атм при 70 °С; 0,0599 атм при 100 °С; 0,118 атм при 114 °С. Тройной точке соответствует давление 0,132 атм. Как же в таком случае удается расплавить кристаллический иод? Необходимо создать такие условия, чтобы при достижении температуры в 114 °С внешнее давление над кристаллами превышало давление 0,132 атм. Для этого используют посуду с очень узким выходным отверстием, например, колбу с узким горлом.

Растворимость галогенов в различных растворителях может служить хорошей иллюстрацией ранее рассмотренного нами правила «подобное растворяется в подобном» (см. § 6.3). Действительно, так как молекулы галогенов неполярны, то все галогены¹ мало растворимы в воде и гораздо лучше растворимы в неполярных органических растворителях, например в бензоле, четыреххлористом углероде.

Так, один объем воды при 20 °С растворяет 2,3 объема Cl₂, или 0,7 г на 100 г воды, растворимость при 20 °С Br₂ и I₂ составляет соответственно 3,5 и 0,03 г на 100 г воды. Для сравнения отметим, что один объем четыреххлористого углерода при 20 °С растворяет 54,8 объема Cl₂, а растворимость Br₂ и I₂ при этой температуре составляет 37 и 2,9 г на 100 г CCl₄ соответственно.

Распространенность в природе. Из-за высокой реакционной способности галогены не встречаются в природе в свободном состоянии. Они существуют в виде солей в земной коре или в виде ионов в морской воде. Их соли очень легко растворимы, особенно при повышенных температурах. Поэтому они обнаруживаются главным образом в тех частях земной коры, которые сформировались при сравнительно невысоких температурах. Со времени образования земной коры огромное количество этих солей растворилось в океанической воде. Средняя *соленость* океанической воды приблизительно равна 35‰ (‰ — *промилле* — тысячные доли; подробнее о солености см. ниже). В замкнутых морских водоемах или озерах ис-

¹ Фтор — сильнейший неорганический окислитель, который окисляет воду, разлагая ее, поэтому говорить о растворимости фтора в воде, конечно, не имеет смысла.

парение воды приводило к повышению концентрации соли. В результате на дне таких водоемов происходило отложение слоев соли. Даже пресноводные озера постепенно становятся солеными вследствие такого же процесса. В качестве примера можно указать озеро Баскунчак в Астраханской области.

Соленостью (в промилле, ‰) морской воды считается масса в граммах растворенного неорганического вещества в 1 кг этой воды. На поверхности океанов соленость колеблется от 34,0 до 36,0 ‰. В тропиках она выше из-за более интенсивного испарения и сравнительно редкого выпадения дождей. Пониженная соленость обнаруживается в прибрежной зоне континентальных шельфов из-за разбавления морской воды пресными водами рек. Более высокую соленость имеют внутренние, изолированные от океана, моря. Например, соленость Средиземного моря достигает 37-40 ‰, а соленость Красного моря 40-41 ‰. Соленость Мертвого моря, имеющего самый низкий уровень на земной поверхности, достигает 240 ‰!

В табл. 11.2 указано содержание галогенов в земной коре и морской воде по данным книги Дж. Эмсли. В морской воде галогены существуют в виде галогенид-ионов; иод, кроме того, существует в форме ионов IO_3^- . Фтор встречается в земной коре главным образом в виде полевого шпата CaF_2 , хлор — в виде «каменной соли» NaCl и сильвинита KCl . Фтор входит также в состав зубной эмали и костных тканей. Главным источником брома является морская вода.

Таблица 11.2. Распространенность галогенов в природе (в ‰)

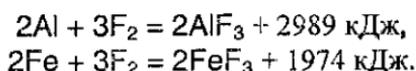
Галоген	Земная кора	Морская вода
F	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,8
Br	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
I	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Фтор и иод существуют исключительно в виде единственного стабильного изотопа (соответственно ^{19}F и ^{127}I , каждый ~ по 100%). Хлор и бром имеют по два стабильных изотопа: ^{35}Cl (75,77%), ^{37}Cl (24,23%) и ^{79}Br (50,69%), ^{81}Br (49,31%).

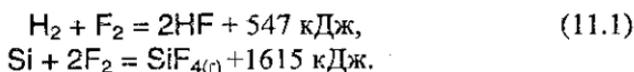
§ 11.2. Химические свойства галогенов

Все галогены проявляют высокую окислительную активность, которая уменьшается при переходе от фтора к иоду. Фтор — самый активный из галогенов, реагирует со всеми металлами без исключе-

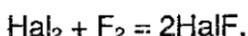
ния, многие из них в атмосфере фтора самовоспламеняются, выделяя большое количество теплоты, например:



Без нагревания фтор реагирует и со многими неметаллами (H_2 , S , C , Si , P) — все реакции при этом сильно экзотермические, например:



При нагревании фтор окисляет все другие галогены по схеме

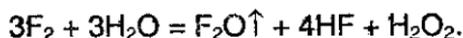


где $\text{Hal} = \text{Cl}$, Br , I , причем в соединениях HalF степени окисления хлора, брома и иода равны +1.

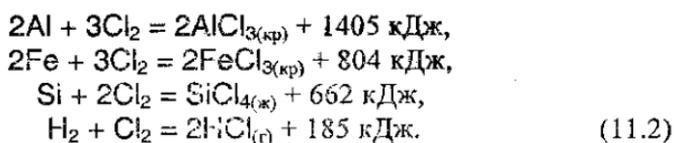
Наконец, при облучении фтор реагирует даже с инертными (благородными) газами (см. гл. 18):



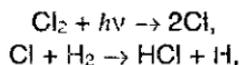
Взаимодействие фтора со сложными веществами также протекает очень энергично. Так, он окисляет воду, при этом реакция носит взрывной характер:

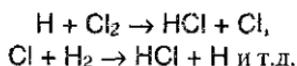


Свободный хлор также очень реакционноспособен, хотя его активность и меньше, чем у фтора. Он непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов. Для сравнения приведем термохимические уравнения реакций хлора с теми же простыми веществами, что и для фтора:



Особый интерес представляет реакция с водородом. Так, при комнатной температуре, без освещения хлор практически не реагирует с водородом, тогда как при освещении (например, на прямом солнечном свете) эта реакция протекает со взрывом по приведенному ниже *цепному механизму*:

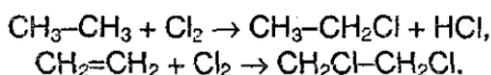




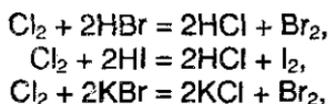
Возбуждение этой реакции происходит под действием фотонов ($h\nu$), которые вызывают диссоциацию молекул Cl_2 на атомы — при этом возникает цепь последовательных реакций, в каждой из которых появляется частица, инициирующая начало последующей стадии.

Реакция между H_2 и Cl_2 послужила одним из первых объектов исследования цепных фотохимических реакций. Наибольший вклад в развитие представлений о цепных реакциях внес русский ученый, лауреат Нобелевской премии (1956 г) Н.Н. Семенов.

Хлор вступает в реакцию со многими сложными веществами, например замещения и присоединения с углеводородами:



Хлор способен при нагревании вытеснять бром или йод из их соединений с водородом или металлами:



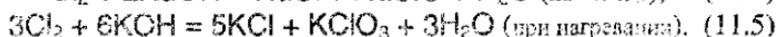
а также обратимо реагирует с водой:



Хлор, растворяясь в воде и частично реагируя с ней, как это показано выше, образует равновесную смесь веществ, называемую *хлорной водой*.

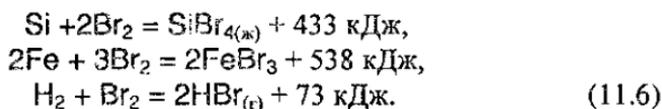
Заметим также, что хлор в левой части последнего уравнения имеет степень окисления 0. В результате реакции у одних атомов хлора степень окисления стала -1 (в HCl), у других $+1$ (в хлорноватистой кислоте HOCl). Такая реакция — пример реакции *самоокисления-самовосстановления*, или *диспропорционирования*.

Напомним, что хлор может таким же образом реагировать (диспропорционировать) с щелочами (см. § 9.4):



Химическая активность брома меньше, чем у фтора и хлора, но все же достаточно велика в связи с тем, что бром обычно используют в жидком состоянии и поэтому его исходные концентрации при прочих равных условиях больше, чем у хлора.

Для примера приведем реакции взаимодействия брома с кремнием, железом и водородом:



Являясь более «мягким» реагентом, бром находит широкое применение в органической химии, см. например, реакцию бромирования фенола (24.5) или анилина (§ 29.2), а также качественную реакцию на обнаружение двойной связи (§ 21.1).

Отметим, что бром, так же, как и хлор, растворяется в воде, и, частично реагируя с ней, образует так называемую «бромную воду», тогда как иод практически в воде не растворим и не способен ее окислять даже при нагревании; по этой причине не существует «иодной воды». С концентрированными растворами щелочей бром и иод реагируют аналогично хлору (см. реакции (11.4), (11.5)).

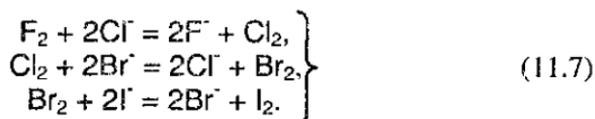
Иод существенно отличается по химической активности от остальных галогенов. Он не реагирует с большинством неметаллов, а с металлами медленно реагирует только при нагревании. Очень показательным в этом отношении взаимодействие иода с железом. Все остальные галогены с железом дают соли трехвалентного железа общей формулы FeHal_3 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), тогда как иод превращается в иодид двухвалентного железа:



Взаимодействие иода с водородом происходит только при сильном нагревании, реакция эндотермична и сильно обратима (см. § 5.3):



Таким образом, сравнивая химические свойства галогенов на примере приведенных реакций, убеждаемся в том, что химическая активность галогенов последовательно уменьшается от фтора к иоду. Каждый галоген в ряду $\text{F} - \text{I}$ может вытеснить последующий из его соединений с водородом или металлами, т.е. каждый галоген в виде простого вещества способен окислять галогенид-ион любого из последующих галогенов:



§ 11.3. Получение галогенов

Промышленное получение фтора и хлора связано с электролитическими процессами (см. § 8.5). Ввиду высокой окислительной активности фтора его получают исключительно электролизом *расплавов* фторидов металлов (в том числе и в лабораториях); хлор получают электролизом как *расплавов*, так и *растворов* хлоридов. Бром и иод получают химическим способом.

При электролизе *расплава* хлорида натрия ($t_{\text{пл.}} = 801 \text{ }^\circ\text{C}$) на *катоде* выделяется металлический *натрий*, а на *аноде* — газообразный *хлор*. Схема электролитического процесса представлена на рис. 11.2.

Электролитическая ванна (электролизер) представляет собой футерованный огнеупорным кирпичом стальной сосуд. В качестве анода используют графитовые стержни, в качестве катода — стальной цилиндр. В верхней части ванны имеется устройство для сбора хлора (колокол). Выделяющийся в катодном пространстве металлический натрий собирают в коллектор (устройство для сбора натрия без доступа воздуха). Таким образом, электролиз *расплава* NaCl — способ одновременного получения хлора и металлического натрия (см. § 15.2).

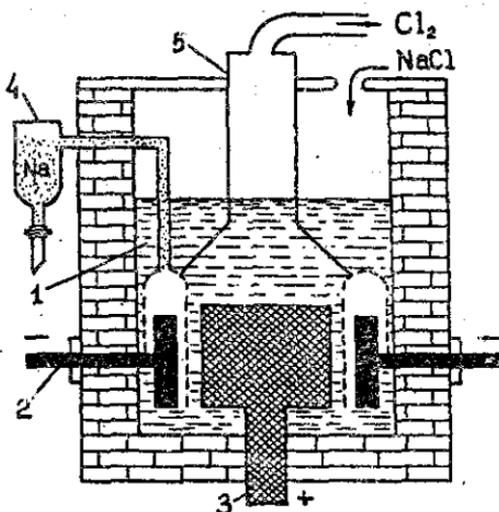


Рис. 11.2. Схема ванны для электролиза расплава хлорида натрия: 1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — коллектор для натрия; 5 — колокол

Электролизом водного *раствора* NaCl получают одновременно H_2 , Cl_2 и гидроксид натрия NaOH . Обычно электролизу подвергают

насыщенный водный раствор NaCl (*рассол*), подаваемый в электролизер сверху (рис. 11.3).

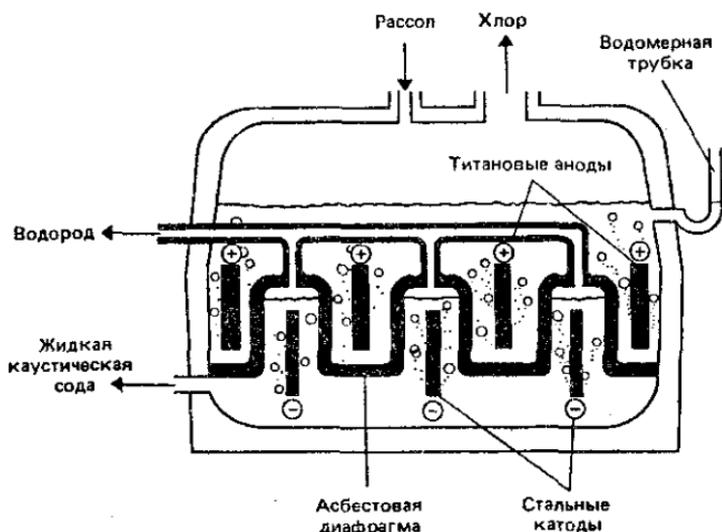
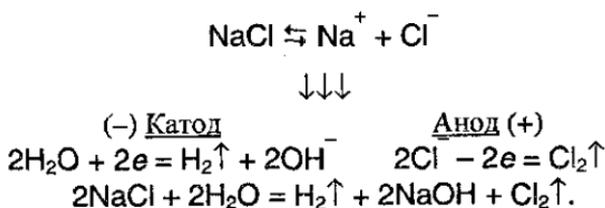


Рис. 11.3. Диафрагменный электролизер.

Электролиз протекает по следующей схеме:



В этом процессе требуется предотвратить соприкосновение выделяющегося на аноде хлора с накапливающимся у катода раствором гидроксида натрия (получающийся в этом случае NaOH имеет давнее техническое название «*каустическая сода*»), так как эти вещества могут реагировать между собой (см. реакции (11.4)-(11.5)). Именно по этой причине анодное пространство обязательно отделяется от катодного полупроницаемой *диафрагмой* из асбеста (рис. 11.3). Диафрагма препятствует проникновению газа (молекул Cl₂) в катодное пространство, но не препятствует прохождению электрического тока и ионов.

Для получения брома и иода также можно использовать электролиз их солей, однако на практике обычно окисляют их соли, применяя в качестве окислителя хлор (см. реакции (11.7)). Такой метод

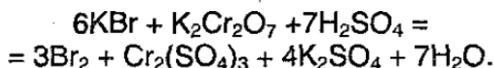
оказывается выгодным экономически, так как Cl_2 сравнительно дешевый реагент, а иодиды, и особенно бромиды, просто «черпают» из морской воды (!) (см. табл. 11.2).

Лабораторные способы получения галогенов. Хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту, например:



Еще более эффективно окисление проводится такими окислителями, как PbO_2 , KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Аналогично получают в лабораториях бром и иод, окисляя HBr , HI или их соли. В качестве примера кратко опишем здесь практически используемую лабораторную методику (рис. 11.4) получения брома по реакции:



В колбу 1 (рис. 11.4), соединенную с холодильником 3 и приемником 4, помещают смесь бромида калия и дихромата калия.

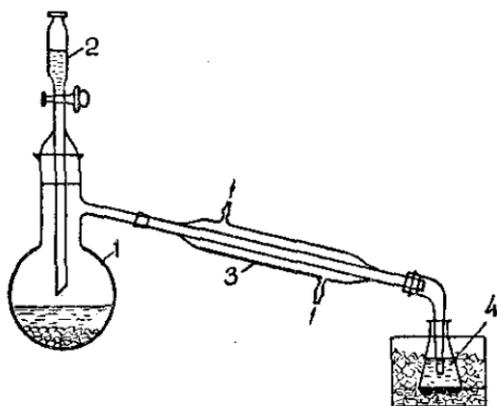
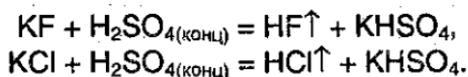


Рис. 11.4. Прибор для получения брома: 1 — реакционная колба; 2 — капельная воронка; 3 — холодильник; 4 — приемник

Из капельной воронки 2, прилифованной к горлу колбы, приливают по каплям концентрированную серную кислоту. Реакционная смесь в ходе реакции разогревается, и ввиду низкой температуры кипения брома для конденсации его паров применяют холодильник, непрерывно охлаждаемый проточной водой. Жидкий бром собирают под слоем воды, предварительно охлажденной снегом или охладительной смесью.

§ 11.4. Соединения галогенов

Галогеноводороды, галогеноводородные кислоты и галогениды. Все галогеноводороды при обычных условиях газообразны. Химическая связь, осуществляемая в их молекулах, — ковалентная полярная, причем полярность связи в ряду HF — HCl — HBr — HI падает. Прочность связи также уменьшается в этом ряду (табл. 11.3). Вследствие своей полярности, все галогеноводороды, в отличие от галогенов, очень хорошо растворимы в воде. Так, при комнатной температуре в 1 объеме воды можно растворить около 400 объемов HCl, 530 объемов HBr и около 400 объемов HI. Именно поэтому HF и HCl получают действием *концентрированной* (безводной!) серной кислоты на *твердые* галогениды:



HBr и HI в аналогичной реакции получить не удастся, т.к. они являются сильными восстановителями и окисляются концентрированной серной кислотой. Их получают гидролизом галогенидов фосфора, образующихся при взаимодействии красного фосфора с бромом и иодом, соответственно:



и аналогично с иодом.

При растворении галогеноводородов в воде происходит их диссоциация на ионы, и образуются растворы соответствующих галогеноводородных кислот. Причем при растворении HI, HBr и HCl диссоциируют почти полностью, поэтому образующиеся кислоты относятся к числу сильных. В отличие от них, фтороводородная (плавиковая) кислота — слабая (сравните константы диссоциации в табл. 11.3). Это объясняется ассоциацией молекул HF вследствие возникновения между ними водородных связей.

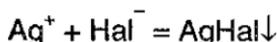
В § 9.5 мы уже отмечали, что это объясняет еще одну уникальную особенность плавиковой кислоты — образовывать при определенных условиях *кислые соли*.

Таблица 11.3. Свойства галогеноводородов

Галогено- водород	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия связи, кДж/моль	Константа диссо- циации кислоты
HF	-80	20	562	$6,7 \cdot 10^{-4}$
HCl	-115	-85	431	$1 \cdot 10^7$
HBr	-89	-67	366	$1 \cdot 10^9$
HI	-51	-35	299	$1,6 \cdot 10^{11}$

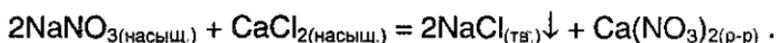
Поскольку отрицательные ионы галогеноводородных кислот могут проявлять только восстановительные свойства, то при взаимодействии этих кислот с металлами окисление последних может происходить только за счет ионов H. Поэтому кислоты HHal реагируют только с металлами, стоящими в ряду напряжений *левее* водорода.

Все галогениды металлов, за исключением солей Ag и Pb, хорошо растворимы в воде. Малая растворимость галогенидов серебра позволяет использовать обменную реакцию типа

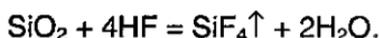


как *качественную* для обнаружения соответствующих ионов. В результате реакции AgCl выпадает в виде осадка *белого* цвета, AgBr — *желтовато-белого*, AgI — *ярко-желтого* цвета.

Интересно, что по сравнению со многими солями (см. рис. 6.2) достаточно невелика растворимость в воде хлорида натрия (!). Если, например, сливать вместе *насыщенные* растворы нитрата натрия и хлорида кальция, то образуется осадок хлорида натрия:



В отличие от других галогеноводородных кислот, плавиковая кислота взаимодействует с оксидом кремния (IV):



Так как оксид кремния входит в состав стекла, то *плавиковая кислота разъедает стекло*, и поэтому в лабораториях ее получают (а потом и хранят) в сосудах из полиэтилена или тефлона.

Необходимо отметить очень важную особенность *галогенидов серебра* — все они неустойчивы в присутствии солнечного света. На свету они разлагаются, образуя серебро и свободный галоген:



Именно реакции типа (11.8) привели к созданию *черно-белой фотографии*. Чаще всего в фотографиях используют наиболее чувствительный бромид серебра.

Фотоматериалы обычно представляют собой светочувствительную суспензию AgBr в желатине, слой которой нанесен на целлулоидную пленку, бумагу или стекло. При экспозиции в тех местах светочувствительного слоя, где на него попал свет, образуются мельчайшие зародыши кристаллов металлического серебра. Это — «скрытое» изображение фотографируемого объекта. При проявлении бромид серебра разлагается, причем скорость разложения тем больше, чем больше концентрация зародышей в данном месте слоя. Получается видимое изображение, которое является *обращенным*, или *негатив-*

ным, поскольку почернение в каждой точке светочувствительного слоя тем больше, чем выше была его освещенность при экспозиции. В ходе *закрепления* (фиксации) из светочувствительного слоя необходимо удалить неразложившийся бромид серебра. Это происходит при взаимодействии AgBr с веществом закрепителя — тиосульфатом натрия (см. § 12.5):



Далее негатив проецируют на фотобумагу и подвергают действию света — «печатают» фотографию. При этом наиболее освещенными оказываются те места фотобумаги, которые находятся против светлых мест негатива. Поэтому в ходе печатания соотношение между «светлым» и «темным» меняется на обратное и отвечает реально сфотографированному объекту

Напечатанная фотография представляет собой «позитивное» изображение (примеры приведены на рис. 11.5):



Рис. 11.5. Примеры изображений, полученных с использованием бромида серебра.

Кислородсодержащие соединения галогенов. Все галогены, кроме фтора, образуют соединения, в которых они обладают положительной степенью окисления. Наиболее важными из них являются кислородсодержащие кислоты галогенов типа HNaO_n ($n = 1 + 4$) и соответствующие им соли и ангидриды. Такие соединения наиболее характерны для хлора, для которого известны четыре кислоты; сведения о них приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4. Кислородные кислоты хлора

Кислота	Степень окисления хлора	Название кислоты	Название аниона	Сила кислоты (K_a)	Увеличение силы окислителя
HClO	+1	Хлорноватистая	гипохлорит	очень слабая ($2,8 \cdot 10^{-8}$)	
HClO_2	+3	Хлористая	хлорит	слабая ($1,1 \cdot 10^{-2}$)	
HClO_3	+5	Хлорноватая	хлорат	сильная (~ 10)	
HClO_4	+7	Хлорная	перхлорат	очень сильная (10^{10})	

Сила кислот изменяется весьма существенно в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_4$ — причины этого очень подробно обсуждены в § 9.5.

При сравнении окислительной способности вещества всегда нужно учитывать реальные условия протекания процессов. Например, утверждение, что в ряду кислот $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ окислительная активность уменьшается от HClO к HClO_4 , верно только для обычных условий (комнатная температура, действие света). Здесь решающее значение имеет не окислительная способность хлора в положительной степени окисления, а атомарный кислород, выделяющийся при распаде неустойчивых кислот, устойчивость которых на свету как раз возрастает от HClO к HClO_4 . Если же сравнивать окислительную способность этих кислот в других условиях — в темноте, при более низких температурах, то окислительная способность возрастает от HClO к HClO_4 . Именно поэтому в последней графе табл. 11.4 окислительную активность кислот мы проиллюстрировали «обратимой» стрелкой!

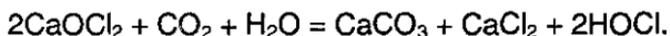
Из солей кислородсодержащих кислот широко известны бертолетова соль (хлорат калия) KClO_3 и хлорная («белильная») известь.

Хлорную известь получают действием хлора на гидроксид кальция:



Полученную смесь солей называют *хлорной известью*. Если формально просуммировать состав хлорной извести, то его можно выразить формулой CaOCl_2 , определяющей смешанную соль — хлорид-гипохлорит кальция.

Хлорная известь представляет собой белый порошок с резким запахом и обладает окислительными свойствами. Под действием влажного воздуха, содержащего углекислый газ, она превращается в хлорноватистую кислоту:



При действии на хлорную известь соляной кислоты выделяется хлор:



§ 11.5. Применение галогенов и их соединений

Фтор используют для получения различных фторопроизводных углеводов, обладающих уникальными свойствами, например тефлона, исключительно стойкого к химическим реагентам. Фтор используется для приготовления фреонов (охлаждающих жидкостей, например CCl_2F_2). Жидкий фтор используется как один из самых эффективных окислителей в ракетных топливах (фтор используют как окислитель горючего). Большие количества HF используются при получении различных фторидов, применяемых, например, в зубных пастах.

Хлор и его соединения используются в самых различных отраслях. Газообразный хлор применяют в производстве соляной кислоты, брома, хлорной извести, гипохлоритов, хлоратов. Большие количества хлора используются для очистки воды и отбеливания тканей, хлорирования органических продуктов. Для отбеливания тканей, дерева, целлюлозы используются также соли NaOCl и CaOCl_2 . На основе хлорорганических продуктов изготовляют различные пластмассы, синтетические волокна, растворители. Соляная кислота — одна из важнейших кислот в химической практике, ежегодное мировое производство ее исчисляется миллионами тонн.

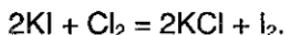
Иод непосредственно, а также соединения галогенов применяются в медицине. Бромид и иодид серебра в больших количествах идут на изготовление фотоматериалов (причем иодид используется уже и в цветной фотографии) — см. реакцию (11.8) и последующий текст.

С развитием техники область применения различных веществ непрерывно расширяется, часто в самом неожиданном направлении. Так, например, в последние десятилетия иод стал предметом пристального внимания физиков, занимающихся созданием лазеров. В результате на основе иода создан так называемый фотодиссоционный лазер. Еще более мощные, так называемые химические лазеры созданы на базе газовой смеси ($H_2 + F_2$).

§ 11.6. Задачи с решениями

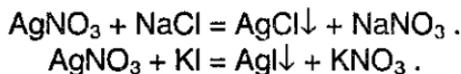
Задача 64. С помощью каких реакций раствор иодида калия можно отличить от раствора хлорида натрия?

Решение. 1) Можно воспользоваться окислительно-восстановительными свойствами галогенид-ионов: иодид калия — сильный восстановитель, и окисляется до иода под действием хлора:



Признак реакции — окрашивание раствора в темный цвет за счет иода. Хлорид натрия с хлором не реагирует.

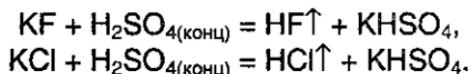
2) Качественная реакция на галогенид-ионы — выпадение осадков при действии раствора нитрата



$AgCl$ — белый осадок, AgI — ярко-желтый.

Задача 65. Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Возможны ли эти реакции в водном растворе?

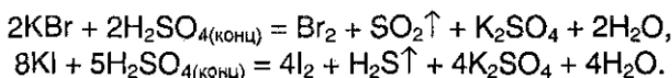
Решение. При действии концентрированной серной кислоты на фторид и хлорид калия при нагревании выделяются, соответственно, фтороводород и хлороводород:



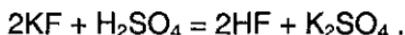
Это — лабораторный способ получения данных галогеноводородов.

Бромоводород и иодоводород — сильные восстановители и легко окисляются серной кислотой до свободных галогенов, при этом

HBr восстанавливает серную кислоту до SO_2 , а HI (как более сильный восстановитель) — до H_2S :

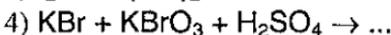
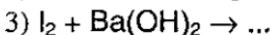


В водном растворе серная кислота уже не является сильным окислителем. Кроме того, все галогеноводородные кислоты — сильные (за исключением плавиковой кислоты), и серная кислота не может вытеснять их из солей. В водном растворе возможна единственная обменная реакция:

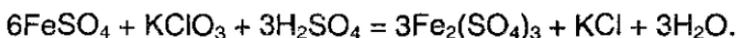


Признак реакции — образование малодиссоциирующего вещества (слабой плавиковой кислоты).

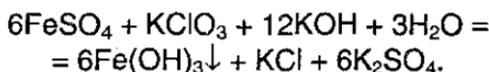
Задача 66. Составьте уравнения следующих реакций:



Решение. 1) ClO_3^- — сильный окислитель, восстанавливается до Cl^- ; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется в до Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$):



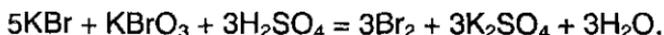
2) ClO_3^- — окислитель, восстанавливается до Cl^- ; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется в до Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{OH})_3$):



3) Как и все галогены (кроме фтора), иод в щелочной среде диспропорционирует:



4) Бромид-ион — сильный восстановитель и окисляется бромат-ионом в кислой среде до брома:

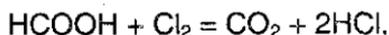


Эта реакция обратна реакции диспропорционирования галогенов в щелочной среде.

Задача 67. Через 75 г горячего 10%-ного раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые

доли обеих кислот в растворе не станут одинаковыми. Определите, сколько моль каждого соединения в образовавшемся растворе приходится на 1 моль воды.

Решение. В результате пропускания хлора происходит следующая реакция:



По условию, реакция идет не до конца, и в растворе остаются две кислоты — муравьиная и соляная.

Пусть в реакцию вступило x моль HCOOH , тогда образовалось $2x$ моль HCl . Массы кислот в растворе равны:

$$m(\text{HCOOH}) = 75 \cdot 0,1 - 46x = m(\text{HCl}) = 2x \cdot 36,5,$$

откуда $x = 0,063$. Количествов веществ в полученном растворе равны:

$$v(\text{HCOOH}) = 7,5/46 - 0,063 = 0,100 \text{ моль},$$

$$v(\text{HCl}) = 2 \cdot 0,063 = 0,126 \text{ моль},$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 75 \cdot 0,9/18 = 3,75 \text{ моль}.$$

Таким образом, отношение числа молей составляет:

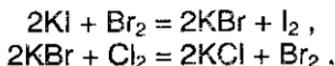
$$v(\text{HCOOH}) / v(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 / 3,75 = 0,0267,$$

$$v(\text{HCl}) / v(\text{H}_2\text{O}) = 0,126 / 3,75 = 0,0336.$$

Ответ. На 1 моль воды приходится 0,0267 моль HCOOH и 0,0336 моль HCl .

Задача 68. К раствору смеси бромида и иодида калия добавляют бромную воду. Масса остатка, полученного при упаривании и прокаливании, на b г меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворяют в воде, и через раствор пропускают хлор. Масса полученного после упаривания и прокаливания вещества на b г меньше массы вещества, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

Решение. Запишем уравнения реакций:



Пусть в исходной смеси $v(\text{KI}) = x$ моль, $v(\text{KBr}) = y$ моль. После первой реакции весь KI превратится в KBr . При упаривании и прокаливании вода и иод улетучиваются. Остаток представляет собой KBr в количестве $(x+y)$ моль. Разница масс равна

$$b = m(\text{исх. смеси}) - m(\text{KBr}) = (166x + 119y) - 119 \cdot (x+y) = 47x.$$

После второй реакции весь KBr превратится в KCl , а вода и бром улетучиваются при упаривании и прокаливании. Полученное вещество представляет собой KCl в количестве $(x + y)$ моль. Разница масс равна

$$b = m(KBr) - m(KCl) = 119 \cdot (x+y) - 74,5 \cdot (x+y) = 44,5 \cdot (x+y).$$

По условию, разницы масс в обоих опытах равны: $47x = 44,5 \cdot (x+y)$, откуда $x=17,8y$. Масса исходной смеси: $166 \cdot 17,8y + 119y = 3074y$. Массовые доли солей:

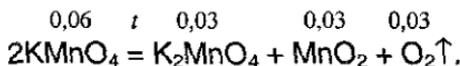
$$\omega(KI) = 166 \cdot 17,8y / 3074y = 0,9613, \text{ или } 96,13\%;$$

$$\omega(KBr) = 100\% - \omega(KI) = 3,87\%.$$

Ответ. 96,13% KI , 3,87% KBr .

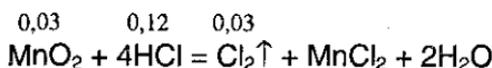
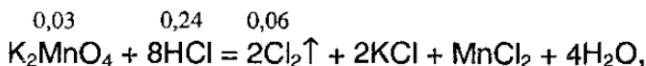
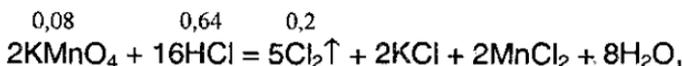
Задача 69. После нагревания 22,12 г перманганата калия образовалось 21,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н.у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл). Какой объем кислоты при этом расходуется?

Решение. При нагревании перманганат калия разлагается:



Масса смеси уменьшается за счет выделившегося кислорода: $v(O_2) = m/M = (22,12 - 21,16) / 32 = 0,03$ моль. В результате реакции также образовались 0,03 моль K_2MnO_4 , 0,03 моль MnO_2 и израсходовано 0,06 моль $KMnO_4$. Перманганат калия разложился не весь. После реакции он остался в смеси в количестве $v(KMnO_4) = 22,12 / 158 - 0,06 = 0,08$ моль.

Все три вещества, находящиеся в конечной смеси ($KMnO_4$, K_2MnO_4 , MnO_2), — сильные окислители и при нагревании окисляют соляную кислоту до хлора:



Общее количество хлора, который выделился в этих трех реакциях, равно: $v(Cl_2) = (0,08 \cdot 5/2) + (0,03 \cdot 2) + 0,03 = 0,29$ моль, а объем составляет $V(Cl_2) = 0,29 \cdot 22,4 = 6,50$ л.

Количество израсходованного хлороводорода равно:

$$v(\text{HCl}) = (0,08 \cdot 16/2) + (0,03 \cdot 8) + (0,03 \cdot 4) = 0,96 \text{ моль,}$$

$$m(\text{HCl}) = v \cdot M = 0,96 \cdot 36,5 = 35,04 \text{ г,}$$

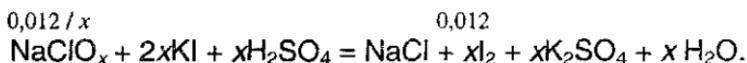
$$m(\text{р-ра HCl}) = m(\text{HCl})/\omega(\text{HCl}) = 35,04/0,365 = 96,0 \text{ г,}$$

$$V(\text{р-ра HCl}) = m/\rho = 96,0/1,18 = 81,4 \text{ мл.}$$

Ответ. $V(\text{Cl}_2) = 6,50 \text{ л, } V(\text{р-ра HCl}) = 81,4 \text{ мл.}$

Задача 70. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили раствор иодида калия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 3,05 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

Решение. Общая формула неизвестной соли NaClO_x , где $x = 1 + 4$. Уравнение окисления иодида калия имеет общий вид:

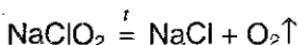


$v(\text{I}_2) = m/M = 3,05/254 = 0,012$ моль, $v(\text{NaClO}_x) = 0,012/x$ моль. С другой стороны, $v(\text{NaClO}_x) = m/M = 0,543/(23 + 35,5 + 16x)$ моль. Из уравнения

$$0,012/x = 0,543/(23 + 35,5 + 16x)$$

находим $x = 2$. Искомая соль — хлорит натрия NaClO_2 .

Все кислородсодержащие соли хлора при сильном нагревании разлагаются на хлорид и кислород:



Из 1 моль NaClO_2 (90,5 г) образуется 1 моль NaCl (58,5 г). Потеря массы составляет 32 г, или

$$32/90,5 \cdot 100\% = 35,4\%.$$

Ответ. NaClO_2 . Потеря массы 35,4%.

§ 11.7. Задачи для самостоятельного решения

415. Предложите пять разных способов получения хлора.

416. Почему в соединениях галогены проявляют, как правило, нечетные степени окисления? Почему фтор резко отличается по свойствам от других галогенов?

417. При растворении хлора и брома в воде получают хлорная вода и бромная вода. А почему нельзя приготовить фторную воду?

418. Как можно получить бромоводород? Укажите 2 способа.

419. При пропускании газа через бромную воду последняя обесцветилась. Какой это был газ? Составьте уравнение реакции.

420. При пропускании газа через бромную воду интенсивность окраски раствора усилилась. Какой это был газ? Составьте уравнение реакции.

421. Как отличить раствор соляной кислоты от раствора плавиковой кислоты? Предложите два способа.

422. С помощью каких реакций раствор бромида лития можно отличить от раствора фторида калия?

423. Приведите пример реакции между простым и сложным веществом, при условии, что в состав молекул входят только галогены и водород.

424. Простое газообразное вещество «А» желто-зеленого цвета с резким запахом реагирует с серебристо-белым металлом «В», плотность которого меньше плотности воды. В результате реакции образуется вещество «С», окрашивающее пламя горелки в фиолетовый цвет. При действии на твердое вещество «С» концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Напишите уравнения всех реакций.

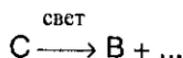
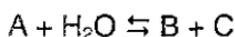
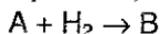
425. Какими опытами можно проверить, содержит ли азот примеси: а) хлора, б) хлороводорода? Приведите соответствующие уравнения реакций.

426. Докажите присутствие иодоводородной кислоты в растворе хлорида натрия. Напишите уравнения необходимых реакций.

427. Через раствор иодида калия в течение продолжительного времени пропускали струю хлора, а затем испытали раствор на присутствие свободного иода крахмалом, однако посинения не обнаружили. Чем это можно объяснить?

428. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: ацетилен, пропен, гидроксид натрия, хлор? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

429. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

430. Газ «А» под действием концентрированной серной кислоты превращается в простое вещество «В», которое реагирует с сероводородной кислотой с образованием простого вещества «С» и раствора исходного вещества «А». Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

431. При пропускании хлора через раствор сильной кислоты «А» выделяется простое вещество «В», и раствор приобретает темную окраску. При дальнейшем пропускании хлора «В» превращается в кислоту «С», и раствор обесцвечивается. Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

432. После растворения хлора в воде из раствора выделилось 11,2 л кислорода (н.у.). Найдите массу гидроксида кальция, необходимого для нейтрализации оставшегося раствора.

433. Некоторое количество хлора растворили в 150 мл воды, по окончании реакции из раствора выделилось 1,12 л кислорода (н.у.). Чему равна массовая доля вещества в оставшемся растворе?

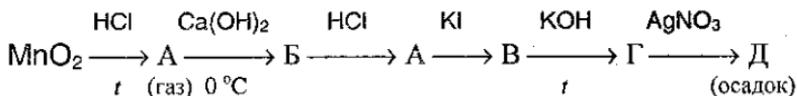
434. Какой объем хлора (при н.у.) можно получить из 1 м³ раствора (плотность 1,23 г/см³), содержащего 20,7% хлорида натрия и 4,3% хлорида магния? Предложите способ получения.

435. Как изменяются в рядах $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$ и $HClO - HBrO - HIO$ а) кислотные свойства, б) окислительные свойства?

436. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного брома:

- а) в кислом водном растворе;
- б) в щелочном водном растворе;
- в) в газовой фазе.

437. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:



438. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) хлором и гидроксидом калия;
- 2) хлором и муравьиной кислотой;
- 3) фторидом калия и азотной кислотой;
- 4) хлоратом калия и фосфором;
- 5) иодидом натрия и хлором.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

439. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{BaCl}_2 + \text{KOH}$;
- 2) $\text{CaBr}_2 + \text{HBr}$;
- 3) $\text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5$?

Напишите полные уравнения реакций.

440. При нагревании бертолетовой соли в отсутствие катализатора ее распад идет одновременно по двум направлениям: а) с образованием кислорода; б) с образованием перхлората калия. Рассчитайте, сколько процентов бертолетовой соли разложилось по реакциям а) и б), если при полном разложении 73,5 г бертолетовой соли было получено 33,5 г хлорида калия.

441. К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 мл 10%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл). Выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 мл соляной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (при н.у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

442. Через трубку с порошкообразной смесью хлорида и иодида натрия, массой 3 г, пропустили 1,3 л хлора при температуре 42°C и давлении 101,3 кПа. Полученное в трубке вещество прокалили при 300°C , при этом осталось 2 г вещества. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

443. Смесь иодида магния и иодида цинка обработали избытком бромной воды, полученный раствор выпарили и прокалили. Масса сухого остатка оказалась в 1,445 раза меньше массы исходной смеси. Во сколько раз масса осадка, полученного после обработки такой же смеси избытком раствора карбоната натрия, будет меньше массы исходной смеси?

444. Для окисления 2,17 г сульфита щелочноземельного металла добавили хлорную воду, содержащую 1,42 г хлора. К полученной смеси добавили избыток бромида калия, при этом выделилось 1,6 г брома. Определите состав осадка, содержащегося в смеси, и рассчитайте его массу.

445. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят литий, хлор и кислород, добавили раствор иодида натрия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 4,57 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

Глава 12.

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА

§ 12.1. Общие рассмотрение

Главную подгруппу шестой группы составляют кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний. Все эти элементы (иногда их называют «халькогенами») имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4 , что обуславливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к полонию их окислительная способность резко ослабляется.

Наибольшей окислительной способностью в виде простых веществ обладают кислород и сера — типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — типичный металл.

Для всех элементов подгруппы характерна степень окисления -2 . Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна $+4$ или $+6$; связано это с существованием свободной d -орбитали на внешней оболочке.

Далее из халькогенов будут рассмотрены кислород, сера и их соединения.

Кислород всегда имеет степень окисления -2 , кроме его соединений со фтором, где его степень окисления $+2$, и пероксидов со степенью окисления -1 .

Кислород имеет три стабильных изотопа ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O (распространенность в природе (%) соответственно 99,76; 0,048 и 0,192). В свободном состоянии находится в виде двух аллотропных модификаций — кислород O_2 (газ без цвета и запаха) и озон O_3 (газ с характерным запахом).

Сера имеет четыре стабильных изотопа ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S (распространенность (в %) соответственно 95,02; 0,75; 4,21 и 0,02). При обычных условиях сера — твердое вещество желтого цвета, существующее в трех аллотропных модификациях: сера ромбическая и моноклинная состоят из циклических молекул S_8 , но упакованы эти молекулы по-разному; сера пластическая — аморфное, неустойчивое вещество. Наиболее устойчива из них сера ромбическая; в нее самопроизвольно через некоторое время превращаются другие модификации.

Распространенность в природе. На долю кислорода приходится приблизительно половина всей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. Вместе с азотом и малым количеством других газов O_2 образует воздушную атмосферу Земли (21% по объему O_2 , 78% — N_2 , 1% — другие газы). Сера встречается в природных условиях в виде залежей самородной серы. Кроме того, она входит в состав различных сульфидных руд: железного колчедана или пирита (FeS_2), цинковой обманки (ZnS) и галенита (PbS), а также сульфатных руд — гипса ($CaSO_4$) и барита ($BaSO_4$). Соединения серы содержатся также в природном газе (в виде примесей сероводорода) и в нефти (в виде сульфидов). Всего в земной коре на долю серы приходится около 0,03%; морская вода содержит ~0,1% серы в виде сульфат-ионов.

§ 12.2. Химические свойства кислорода

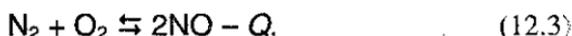
Кислород — второй по электроотрицательности элемент после фтора, поэтому он проявляет сильные окислительные свойства. С большинством металлов он реагирует уже при комнатной температуре, образуя основные оксиды (см. § 9.3). С неметаллами (за исключением гелия, неона, аргона) кислород реагирует, как правило, при нагревании. Так, с фосфором он реагирует при температуре 60 °С, образуя P_2O_5 (§ 9.3), с серой — при температуре около 250 °С:



С графитом кислород реагирует при 700 °С



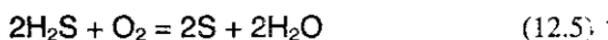
Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200 °С или в электрическом разряде



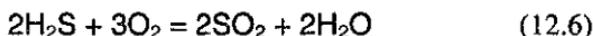
Кислород реагирует и со многими сложными соединениями, например с оксидом азота (II) он реагирует уже при комнатной температуре:



Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, дает серу:



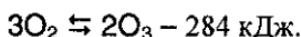
или оксид серы (IV)



в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом.

В приведенных реакциях кислород является *окислителем*. В большинстве реакций окисления с участием кислорода выделяется тепло и свет — такие процессы называются *горением*.

Еще более сильным окислителем, чем кислород O_2 , является озон O_3 . Он образуется в атмосфере при грозовых разрядах, чем объясняется специфический запах свежести после грозы. Обычно озон получают пропусканием разряда через кислород (реакция эндотермическая и сильно обратимая; выход озона около 5%):

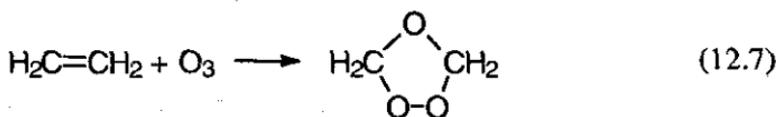


При взаимодействии озона с раствором иодида калия выделяется иод, тогда как с кислородом эта реакция не идет:



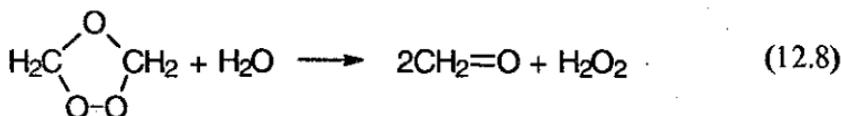
Реакция часто используется как *качественная* для обнаружения ионов I^- или озона. Для этого в раствор добавляют крахмал, который дает характерный синий комплекс с выделившимся иодом. Реакция *качественная* еще и потому, что озон не окисляет ионы Cl^- и Br^- .

При пропускании газообразного озона через раствор какого-либо алкена в тетрахлорметане при температуре ниже 20°C образуется *озонид* соответствующего алкена:

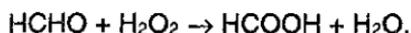


озонид этилена

Озониды — *неустойчивые соединения*. Они подвергаются гидролизу с образованием альдегидов или кетонов, например:



В этом случае часть метанала (формальдегида) реагирует с пероксидом водорода, образуя метановую (муравьиную) кислоту:

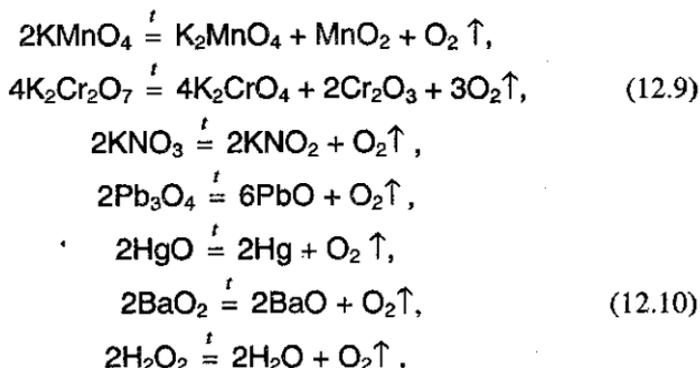


Получение и применение кислорода. В промышленности кислород получают:

1) фракционной перегонкой жидкого воздуха (азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий кислород остается);

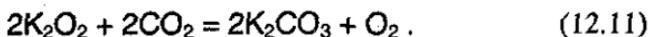
2) электролизом воды. Ежегодно во всем мире получают свыше 80 млн. т. кислорода.

В лабораторных условиях кислород получают разложением ряда солей, оксидов и пероксидов:



Особенно легко кислород выделяется в результате последней реакции, поскольку в пероксиде водорода H_2O_2 не двойная, а одинарная связь между атомами кислорода $-\text{O}-\text{O}-$ (см. рис. 10.1).

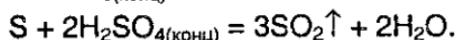
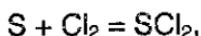
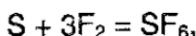
В частности, пероксиды щелочных металлов используют на космических станциях для обеспечения космонавтов кислородом за счет его регенерации из выдыхаемого CO_2 :



Кислород и его соединения (в первую очередь H_2O , CO_2) незаменимы для поддержания жизни. Они играют важнейшую роль в процессах обмена веществ и дыхания. Большая часть добываемого в мире кислорода расходуется в металлургической промышленности для получения стали из чугуна (см. § 17.4). Кислород необходим также для сжигания всевозможных горючих и топливных материалов, таких как метан, нефть, уголь и т.п. Его широко применяют в химической промышленности для получения самых разнообразных соединений. В космической технике кислород используется для сжигания водорода и других видов горючего, в медицинской практике — для поддержания жизни больных с затрудненным дыханием (кислородные подушки, барокамеры, «кислородный коктейль»).

§ 12.3. Химические свойства серы

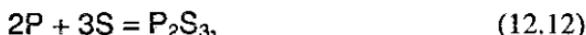
При комнатной температуре сера реагирует со фтором, хлором и концентрированными кислотами — окислителями (HNO_3 , H_2SO_4):



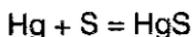
На воздухе сера горит, образуя SO_2 (см. уравнение (12.1)¹).

Во всех указанных реакциях сера является *восстановителем*.

При нагревании сера реагирует с углеродом и кремнием (см. § 14.2), фосфором, водородом и большинством металлов, проявляя *окислительные свойства*:



Заметим, что в реакции со ртутью



взаимодействие происходит уже при комнатной температуре. Это обстоятельство используется в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой очень токсичны.

Необходимо также отметить, что сера при нагревании растворяется в щелочах (реакция *самсокисления-самовосстановления*):



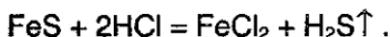
Получение и применение. Сера встречается в природе в свободном виде (*самородная сера*). Другие источники серы — сопутствующие продукты нефти и природного газа. Сера имеет множество применений, среди которых отметим важнейшие: получение SO_2 , H_2SO_4 , H_2S и CS_2 ; вулканизация резины; производство пороха; производство инсектицидов и фунгицидов.

¹ Необходимо подчеркнуть, что даже при большом избытке кислорода при сгорании серы не образуется оксид серы (VI) — для этого требуются особые условия — катализатор и высокое давление.

§ 12.4. Сероводород. Сульфиды и полисульфиды

Сероводород — бесцветный и очень токсичный газ с запахом тухлых яиц.

При нагревании серы с водородом происходит обратимая реакция (12.13) с очень малым выходом сероводорода. Обычно в лаборатории его получают действием разбавленных кислот на сульфиды:



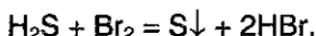
Другой способ получения сероводорода заключается в добавлении холодной воды к сульфиду алюминия:



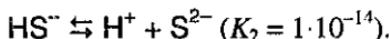
Сероводород, полученный таким способом, оказывается чище.

Сероводород — ковалентное соединение. Его молекулы имеют изогнутую структуру, подобную структуре воды (см. табл. 3.5). Однако, в отличие от воды, молекулы сероводорода не образуют между собой водородных связей. Дело в том, что атом серы менее электроотрицателен, чем атом кислорода, и имеет больший размер. Поэтому сера имеет гораздо меньшую плотность заряда, чем кислород. Из-за отсутствия водородных связей сероводород имеет более низкую температуру кипения, чем вода (см. рис. 3.12). Отсутствие водородных связей в сероводороде объясняет также его плохую растворимость в воде. Один объем воды растворяет 3 объема сероводорода.

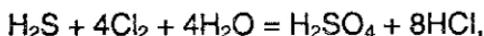
Сероводород — типичный *восстановитель*. В кислороде он сгорает (см. уравнения (12.5)-(12.6)), легко окисляется галогенами:



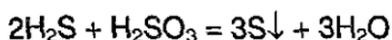
Раствор сероводорода в воде — это *очень слабая кислота*, которая диссоциирует ступенчато:



Сероводородная кислота так же, как и сероводород, — типичный *восстановитель* и окисляется не только сильными окислителями, например хлором:



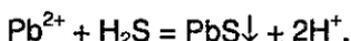
но и более слабыми, например сернистой кислотой H_2SO_3 и SO_2 :



или ионами трехвалентного железа:

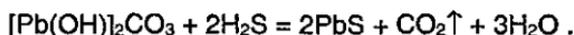


Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, основными оксидами или солями, образуя два ряда солей: средние — *сульфиды*, кислые — *гидросульфиды*. Большинство из них (за исключением сульфидов аммония, а также щелочных и щелочноземельных металлов) плохо растворимо в воде — см. таблицу растворимости. Например, при пропускании сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца Pb^{2+} , образуется *черный осадок* сульфида свинца:



Эту реакцию используют для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов.

Заканчивая § 10.4, мы обещали рассказать, как с помощью пероксида водорода реставрируют картины, написанные свинцовыми красками. В состав масляных красок входят так называемые *свинцовые белила* — это *белый пигмент*¹, представляющий собой гидроксикарбонат свинца (II) $[\text{Pb}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$. Он реагирует с сероводородом, часто содержащимся в загрязненной атмосфере, образуя сульфид свинца (II), соединение *черного* цвета:



При обработке поверхности картины пероксидом водорода сульфид свинца (II) окисляется до сульфата свинца (II) белого цвета (см. реакцию (10.5)). Таким способом реставрируют почерневшие масляные картины.

Очень полезно проанализировать приведенную выше реакцию и ответить при этом на главный вопрос — а почему эта реакция возможна, если сероводородная кислота слабее угольной (хотя и незначительно — сравните их константы диссоциации)? Мы ведь привыкли считать, что только более сильная кислота вытесняет другую из ее солей; но должны также помнить, что и другие факторы влияют на протекание той или иной реакции, особенно *гетерогенной*, как приведенная выше реакция. Для гетерогенных реакций в особенности важны растворимости участвующих в них веществ; растворимость PbS в миллионы раз меньше растворимости $[\text{Pb}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$, поэтому равновесие обсуждаемой реакции и смещено вправо.

¹ Пигменты (от лат. pigmentum — краска), высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически нерастворимые в воде.

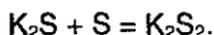
Для сравнения, приведем значения произведений растворимости для некоторых сульфидов, а также для некоторых «знаменитых» солей, легко выпадающих в осадок в реакциях обмена¹:

Соль	ПР
FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$7,9 \cdot 10^{-24}$
FeS ₂	$5,4 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$
AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$
CaCO ₃	$4,4 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-10}$
PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$

Таким образом, среди перечисленных солей PbS оказывается рекордсменом по «нерастворимости».

Отметим, наконец, что многие сульфиды, как соли очень слабой кислоты, подвергаются гидролизу — см. реакцию (12.15).

Полисульфиды. Помимо сульфидов известны и *полисульфиды*; наиболее изучены дисульфиды щелочных металлов и аммония, легко образующиеся при нагревании серы с растворами сульфидов, например:



Хорошо известное вам вещество FeS₂ — также представитель дисульфидов. Дисульфид железа (II) представляет собой кристаллы юлотисто-желтого цвета; он встречается в природе в виде минерала *пирита* (*железного колчедана*). В лаборатории его обычно получают прокаливанием FeCl₃ в токе сероводорода:

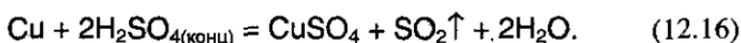


Важное замечание: как в сульфидах, так и в дисульфидах *валентность* серы равна II, тогда как *степени окисления* в этих соединениях различны: в сульфидах степень окисления серы равна -2, а в дисульфидах -1.

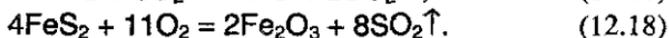
¹ Данные взяты из кн. Лидина Р. А. Справочник по общей и неорганической химии. — М.: Просвещение, 1997.

§ 12.5. Оксид серы (IV). Сернистая кислота. Тиосульфат

Оксид серы (IV) SO_2 (бесцветный газ с резким запахом) образуется при сгорании серы на воздухе (уравнение (12.1)), но может быть также получен при сгорании H_2S (уравнение (12.6)) или при взаимодействии меди, а также большинства других металлов, с *концентрированной* серной кислотой:



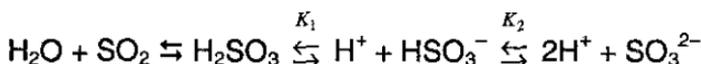
Диоксид серы получают также при обжиге сульфидных минералов, например, сульфида цинка или *дисульфида* железа (называемого также *пиритом* или *железным колчеданом*):



Оксид серы (IV) — *ангидрид сернистой кислоты* H_2SO_3 , поэтому при растворении SO_2 в воде (40 объемов в 1 объеме воды при 20°C) частично происходит реакция с водой и образуется слабая *сернистая кислота*:



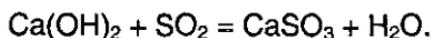
которая малоустойчива, легко распадается вновь на SO_2 и H_2O . В водном растворе существуют следующие равновесия:



Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $K_1=1,6 \cdot 10^{-2}$, по второй — $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$. Кислота дает два ряда солей средние — *сульфиты*, и кислые — *гидросульфиты*.

Химические реакции, характерные для SO_2 , сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на три группы:

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления, на пример:



2. Реакции с повышением степени окисления серы от +4 до +6 например:



См. также реакции окисления Na_2SO_3 перманганатом калия в разных средах и реакцию (12.19).

3. Реакции, протекающие с понижением степени окисления серы, например, уже отмеченное выше взаимодействие SO_2 с H_2S .

4. Реакции самоокисления-самовосстановления серы возможны и при ее взаимодействии с сульфитами. Так, при кипячении раствора Na_2SO_3 с мелкоизмельченной серой образуется *тиосульфат* (иногда называют *гипосульфит*) натрия:



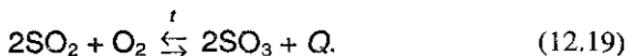
содержащий тиосульфат-ион — производное от не выделенной в свободном виде тиосерной кислоты. Тиосульфат натрия содержит два атома серы в различных степенях окисления (см. окончание § 8.3) и проявляет восстановительные свойства (см. реакцию (8.7)). Тиосульфат натрия применяют в фотографии как закрепитель, в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбеливания тканей.

Таким образом, SO_2 , *сернистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.*

§ 12.6. Оксид серы (VI). Серная кислота

Оксид серы (VI) SO_3 — *ангидрид серной кислоты* — бесцветная жидкость при комнатной температуре, затвердевающая уже при -7°C ($t_{\text{пл}} = 16,8^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 45^\circ\text{C}$).

SO_3 получают окислением SO_2 *только в присутствии катализатора (Pt или V_2O_5) и высоком давлении*



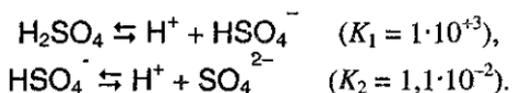
Необходимость использования катализатора в этой обратимой реакции обусловлена тем, что сместить равновесие вправо можно только при понижении температуры (поскольку реакция экзотермическая!), однако при низких температурах сильно падает скорость протекания реакции. Поэтому, так же, как в случае синтеза аммиака *обязательно вновь вернуться к § 5.4*) приходится искать компромиссное решение. Поскольку для оптимального сдвига равновесия (12.19) вправо требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости — высокая температура, на практике процесс проводят при температуре $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

Оксид серы (VI) энергично соединяется с водой, образуя *серную кислоту* (маслянистая жидкость с $t_{\text{пл}} = 10^{\circ}\text{C}$):



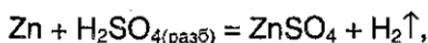
SO_3 очень хорошо растворяется в 100%-ной серной кислоте. Раствор SO_3 в такой кислоте называется *олеумом*.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. В воде она диссоциирует ступенчато, образуя *гидросульфат-* и *сульфат-*ионы:



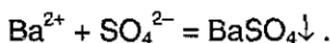
Серная кислота принимает участие во всех реакциях, характерных для кислот (см. § 9.5).

Разбавленная серная кислота окисляет *только металлы, стоящие* в ряду активности *до водорода*, за счет ионов H^+ , например:



в реакциях с основаниями, щелочами и оксидами (см. гл. 9) образует сульфаты либо гидросульфаты.

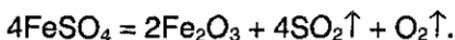
Отметим, что из всех сульфатов наименьшей растворимостью обладает *сульфат бария* — именно поэтому его образование в виде белого осадка используют как *качественную* реакцию на сульфат-ион:



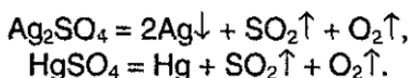
При прокаливании твердые сульфаты ведут себя по-разному. Так, сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения. Сульфаты металлов средней активности образуют соответствующие оксиды:



Сульфат железа (II) разлагается по механизму внутримолекулярного окисления-восстановления:



Наконец, сульфаты наиболее тяжелых металлов разлагаются до металла:



При взаимодействии *концентрированной* серной кислоты с различными металлами, как правило, происходит ее восстановление до SO_2 , например:

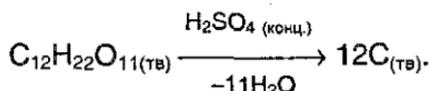


Концентрированная серная кислота окисляет медь (реакция (12.16)), серебро, углерод (реакция (14.3)), фосфор:

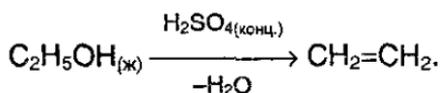


При обычных условиях *концентрированная* серная кислота (так же, как и концентрированная азотная) *не взаимодействует* с алюминием, хромом и железом, которые она пассивирует, однако при сильном нагревании концентрированная серная кислота взаимодействует и с этими металлами (см. § 16.2, 17.2, 17.4).

Концентрированная серная кислота очень бурно реагирует с водой с выделением большого количества теплоты. По этой причине следует всегда, разбавляя серную кислоту, *наливать ее в воду, а не наоборот*. Концентрированная кислота *гигроскопична*, т.е. способна поглощать влагу из воздуха. Поэтому ее используют для осушения газов, не реагирующих с ней, пропуская их через серную кислоту. Сродство серной кислоты к воде настолько велико, что она может служить *дегидратирующим агентом*; под действием концентрированной серной кислоты углеводы, например сахара, обугливаются:



Бумага также обугливается под действием такой кислоты, что обусловлено действием кислоты на целлюлозные волокна; этанол при нагревании с серной кислотой превращается в этилен:



Получение и применение H_2SO_4 . Ежегодно в мире получают свыше 100 млн. тонн серной кислоты, используя при этом так называемый *контактный* процесс. Его ход можно разбить на три этапа: 1) получение SO_2 сжиганием серы или обжигом сульфидных руд (см. реакции (12.17)-(12.18)); 2) каталитическое окисление SO_2 до SO_3 (см. уравнение (12.19)); 3) поглощение SO_3

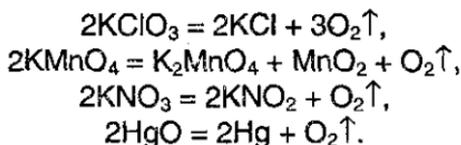
96%-ной серной кислотой (уравнение (12.20)); при этом образуется 100%-ная кислота¹. Поглощение триоксида серы «просто» водой на практике сильно затруднено, так как SO₃ начинает жадно поглощать воду, образуя воздушно-капельную взвесь («туман»), которая препятствует дальнейшему поглощению. При необходимости можно растворять триоксид серы в 100%-ной серной кислоте и получать таким образом олеум, в пределе до 65%-ной концентрации.

Около трети всей серной кислоты используют для производства удобрений. Еще треть потребляет химическая промышленность при производстве синтетических моющих средств, пластмасс, фтороводорода и других реактивов. Серная кислота применяется также в производстве тканей и лекарственных препаратов.

§ 12.7. Задачи с решениями

Задача 71. Какой объем (при н.у.) занимает кислород, выделившийся из одного моля каждого из веществ: KClO₃, KMnO₄, KNO₃, HgO?

Решение. Все реакции разложения данных веществ протекают при нагревании:



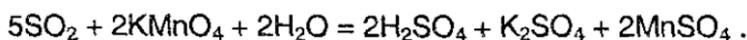
Согласно этим уравнениям, из одного моля KClO₃ выделяется 1,5 моль O₂, из одного моля остальных трех веществ — по 0,5 моль O₂.

Задача 72. Докажите, что оксид серы (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

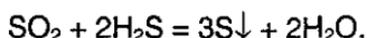
Решение. Сера в SO₂ находится в промежуточной степени окисления +4, и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

¹ Необходимо отметить, что в действительности невозможно получить 100%-ную серную кислоту упариванием ее водного раствора. Максимальная температура кипения серной кислоты лежит в области 338 °С и соответствует максимально достижимой концентрации H₂SO₄, равной 98,3%; при дальнейшем нагревании она кипит, не изменяя состава смеси кислота-вода — образовался так называемый *азеотроп*.

Восстановительные свойства SO_2 проявляет в реакциях с сильными окислителями, например, с перманганатом калия:



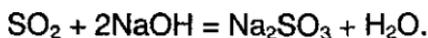
Окислительные свойства SO_2 проявляет, например, в реакции с сероводородом:



Задача 73. Напишите уравнения реакций, характеризующих следующие превращения:



Решение. При пропускании SO_2 через избыток раствора гидроксида натрия образуется сульфит натрия:



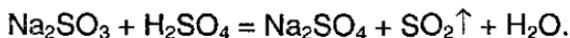
При пропускании избытка SO_2 через раствор сульфита натрия образуется гидросульфит натрия:



Гидросульфит натрия при нагревании разлагается:



Серная кислота вытесняет сернистую кислоту из сульфитов:



Задача 74. Какую массу оксида серы (VI) надо растворить в 100 г 91%-ного раствора серной кислоты для того, чтобы получить 30%-ный олеум?

Решение. Олеум — это раствор SO_3 в 100%-ной H_2SO_4 . Процесс получения олеума разобьем на две стадии. Сначала найдем, сколько надо добавить SO_3 , чтобы 91%-ная серная кислота превратилась в 100%-ную.



В исходной серной кислоте содержалось $100 \cdot 0,09 = 9$ г H_2O , что составляет $9/18 = 0,5$ моль. Для реакции с таким количеством воды необходимо 0,5 моль SO_3 (массой $0,5 \cdot 80 = 40$ г); при этом образуется 0,5 моль H_2SO_4 (массой $0,5 \cdot 98 = 49$ г). Общая масса 100%-ной серной кислоты после добавления 40 г SO_3 станет равна $91 + 49 = 140$ г.

Для получения 30%-ного раствора SO_3 в серной кислоте к 140 г H_2SO_4 надо добавить x г SO_3 , тогда масса олеума станет равна $140+x$, а массовая доля SO_3 составит

$$\alpha(\text{SO}_3) = x / (140+x) = 0,3,$$

откуда $x = 60$ г. Общая масса добавленного SO_3 равна $40 + 60 = 100$ г.

Ответ. 100 г SO_3 .

Задача 75. В процессе синтеза оксида серы (VI) из оксида серы (IV) и кислорода в замкнутом сосуде давление в реакционной смеси упало на 20,0% (при постоянной температуре). Определите состав образовавшейся газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержалось 50% оксида серы (IV) по объему.

Решение. По условию, в исходной смеси содержалось равное количество SO_2 и O_2 : $v(\text{SO}_2) = v(\text{O}_2) = x$, общее число молей $v_1 = 2x$.

Реакция образования SO_3 из SO_2 и O_2 – обратимая:



Пусть в реакцию вступило y моль O_2 , тогда израсходовано $2y$ моль SO_2 , и образовалось $2y$ моль SO_3 . В полученной смеси содержатся: $v(\text{SO}_2) = x - 2y$, $v(\text{O}_2) = x - y$, $v(\text{SO}_3) = 2y$, общее число молей $v_2 = (x-2y) + (x-y) + 2y = 2x-y$.

Реакция проводится в замкнутом сосуде, поэтому давление в сосуде при постоянной температуре прямо пропорционально общему количеству газов:

$$p_2 / p_1 = 0,8 \text{ (по усл.)} = v_2 / v_1 = (2x-y) / 2x,$$

откуда $y = 0,4x$. Объемные доли газов в конечной смеси равны их молярным долям:

$$\alpha(\text{SO}_2) = v(\text{SO}_2) / v_2 \cdot 100\% = 0,2x / 1,6x \cdot 100\% = 12,5\%,$$

$$\alpha(\text{O}_2) = v(\text{O}_2) / v_2 \cdot 100\% = 0,6x / 1,6x \cdot 100\% = 37,5\%,$$

$$\alpha(\text{SO}_3) = v(\text{SO}_3) / v_2 \cdot 100\% = 0,8x / 1,6x \cdot 100\% = 50,0\%.$$

Ответ. 12,5% SO_2 , 37,5% O_2 , 50,0% SO_3 .

Задача 76. Продукты полного взаимодействия 1,17 г калия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

Решение. Найдем количества реагирующих веществ:

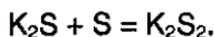
$$v(\text{K}) = 1,17/39 = 0,03,$$

$$v(\text{S}) = 0,80/32 = 0,025.$$

Для образования сульфида калия по уравнению

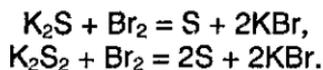


необходимо $0,03/2 = 0,015$ моль серы. Оставшиеся $0,025 - 0,015 = 0,01$ моль серы реагируют с K_2S с образованием дисульфида K_2S_2 :



$v(\text{K}_2\text{S}) = 0,015 - 0,01 = 0,005$, $v(\text{K}_2\text{S}_2) = 0,01$. При разбавлении раствора до объема 50 мл (0,05 л) молярные концентрации становятся равными: $C(\text{K}_2\text{S}) = 0,005/0,05 = 0,1$ моль/л, $C(\text{K}_2\text{S}_2) = 0,01/0,05 = 0,2$ моль/л.

При добавлении к данному раствору брома происходят следующие реакции:



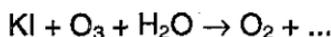
$v_1(\text{Br}_2) = v(\text{K}_2\text{S}) = 0,005$; $v_2(\text{Br}_2) = v(\text{K}_2\text{S}_2) = 0,01$; $v_{\text{общ}}(\text{Br}_2) = 0,005 + 0,01 = 0,015$; $m(\text{Br}_2) = 0,015 \cdot 160 = 2,4$ г.

Ответ. 0,1 М K_2S , 0,2 М K_2S_2 ; 2,4 г Br_2 .

§ 12.8. Задачи для самостоятельного решения

446. Приведите 8 реакций, в результате которых получается кислород.

447. Для качественного обнаружения озона газ пропускают через водный раствор иодида калия:



Запишите окончание этого уравнения реакции.

448. Изобразите структурную формулу молекулы озона.

449. Приведите примеры реакций, показывающих, что O_3 является более сильным окислителем, чем O_2 .

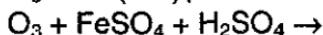
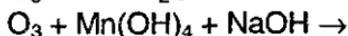
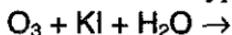
450. Какое простое газообразное вещество будет легче второго члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена того же ряда? Приведите пример соединения, в котором

атом элемента, образующего это вещество, был бы в положительной степени окисления.

451. Простое неустойчивое газообразное вещество «А» превращается в другое простое вещество «В», в атмосфере которого сгорает металл «С», продуктом этой реакции является оксид, в котором металл находится в двух степенях окисления. Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Приведите уравнения всех реакций.

452. В лаборатории имеются BaO_2 , KMnO_4 , KNO_3 , KClO_3 , причем массы их равны. Какое из указанных соединений нужно взять, чтобы получить при термическом разложении максимальное количество O_2 ?

453. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



454. В соединениях с какими элементами сера проявляет положительную степень окисления? Приведите примеры.

455. Приведите не менее 4-х соединений серы, относящихся к различным классам неорганических соединений.

456. Охарактеризуйте отношение серы к воде, кислотам, щелочам. Составьте уравнения соответствующих реакций.

457. Приведите примеры реакций, в которых сера выступает а) как окислитель, б) как восстановитель, в) претерпевает самоокисление-самовосстановление.

458. В вашем распоряжении имеются сера, железо и соляная кислота. Укажите два способа получения сероводорода.

459. Составьте уравнения реакций с участием сероводорода, в которых: а) сера не меняет степени окисления; б) сера меняет степень окисления.

460. С помощью какого реактива можно распознать растворимые сульфиды и сероводород? Приведите уравнения реакций.

461. Приведите уравнения реакций горения сероводорода в избытке кислорода и при его недостатке.

462. Укажите не менее четырех способов получения SO_2 .

463. Какая кислота сильнее: а) сернистая или серная; б) сернистая или селенистая?

464. Как будет изменяться со временем масса открытого сосуда а) с очень разбавленным раствором серной кислоты; б) с концентрированной серной кислотой?

465. Бесцветный газ «А» с резким характерным запахом окисляется кислородом в присутствии катализатора в соединение «В», представляющее собой летучую жидкость. «В», соединяясь с негашеной известью, образует соль «С». Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Приведите уравнения всех реакций.

466. Почему нельзя сушить сероводород, пропуская его через концентрированную серную кислоту?

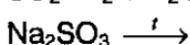
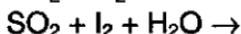
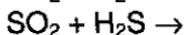
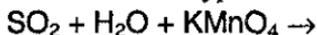
467. В результате взаимодействия сероводорода с оксидом серы (IV) образовалось 100 г серы. Какой объем сероводорода (н.у.) вступил в реакцию?

468. Какой объем воздуха необходим для полного сгорания 4,4 г сероводорода?

469. При окислении газа «А» концентрированной серной кислотой образуются простое вещество «В», сложное вещество «С» и вода. Растворы веществ «А» и «С» реагируют между собой с образованием осадка вещества «В». Назовите вещества «А», «В» и «С». Напишите уравнения реакций.

470. Приведите по 2 примера реакций, в которых степень окисления S^{+4} а) повышается, б) понижается, в) не изменяется.

471. Составьте уравнения следующих реакций:

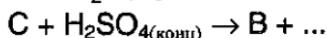
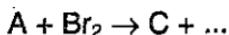
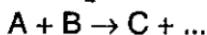
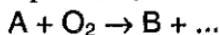


472. Имеется смесь газов: SO_2 , O_2 , N_2 . Предложите способ определения количественного состава этой смеси.

473. Напишите уравнения реакций, характеризующих следующие превращения, и укажите условия их проведения:



474. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

475. При действии концентрированной серной кислоты на бромиды выделяется SO_2 , а на иодиды — H_2S . Напишите уравнения реакций. Объясните разницу в характере продуктов в двух случаях.

476. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: серная кислота \rightarrow оксид серы (IV) \rightarrow сульфит кальция \rightarrow сульфат кальция.

477. В реакции соединения двух жидких при обычной температуре оксидов «А» и «В» образуется вещество «С», концентрированный раствор которого обугливает сахарозу. Приведите формулы «А», «В», «С» и уравнения всех реакций.

478. В вашем распоряжении имеются сульфид железа (II), сульфид алюминия и водные растворы гидроксида бария и хлороводорода. Получите из этих веществ семь различных солей, не прибегая к окислительно-восстановительным процессам.

479. В вашем распоряжении имеются концентрированная серная кислота, железо, вода и гидроксид калия. Получите из этих веществ шесть различных солей.

480. Через раствор, содержащий 5 г едкого натра, пропустили 6,5 л сероводорода (н.у.). Какая образовалась соль и в каком количестве?

481. Вычислите массу серы, требующуюся для получения 300 г 15%-ного раствора SO_3 в H_2SO_4 .

482. К 40 г 12%-ного раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы (VI). Вычислите массовую долю вещества в новом растворе.

483. Какой объем оксида серы (IV) (н.у.) выделится при нагревании 100 мл 98%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) с избытком железа?

484. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид серы S_2Cl_2 .

485. При поглощении оксида серы (VI) 55,6 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 91%, плотность раствора 1,8 г/мл) массовая доля кислоты в образовавшемся растворе составила 96,3%. Определите массу поглощенного оксида серы (VI).

486. Смесь сульфида железа (II) и пирита, массой 20,8 г, подвергли обжигу, при этом образовалось 6,72 л газообразного продукта (при н.у.). Определите массу твердого остатка, образовавшегося при обжиге.

487. Имеется 2 л смеси оксида серы (IV) и кислорода. В результате реакции между ними образовалось 0,17 г оксида серы (VI). Определите объемный состав исходной смеси, учитывая, что оксид серы (IV) вступил в реакцию полностью.

488. Напишите уравнения реакций (укажите условия), соответствующие следующей последовательности изменения степени окисления серы: $S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{-2}$.

489. При нагревании раствора соли «А» образуется осадок «В». Этот же осадок образуется при действии щелочи на раствор соли «А». При действии кислоты на соль «А» выделяется газ «С», обесцвечивающий раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества «А», «В» и «С»? Напишите уравнения реакций.

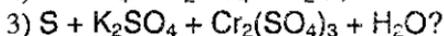
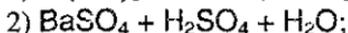
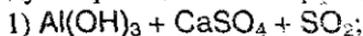
490. При пропускании удушливого газа «А» через бромную воду выпадает осадок простого вещества «В», которое растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием соли «С». При приливании раствора соли «С» к осажденным галогенидам серебра образуется прозрачный раствор. Назовите вещества «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

491. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) сульфидом аммония и сульфатом алюминия в водной среде;
- 2) сульфидом железа (II) и серной кислотой;
- 3) оксидом серы (IV) и фенолятом натрия;
- 4) сульфатом железа (III) и магнием.

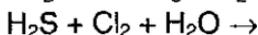
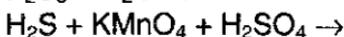
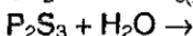
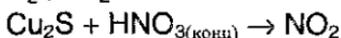
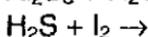
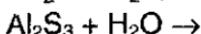
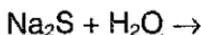
Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

492. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

493. Напишите уравнения следующих реакций:



494. Продукты полного взаимодействия 0,69 г натрия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

495. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н.у.) в избытке кислорода поглощены 57,4 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида кальция.

496. Имеется смесь меди, углерода и оксида железа (III) с молярным соотношением компонентов 4:2:1 (в порядке перечисления). Какой объем 96%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) нужен для полного растворения при нагревании 2,2 г такой смеси?

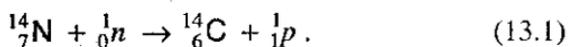
497. Для окисления 3,12 г гидросульфита щелочного металла потребовалось добавить 50 мл раствора, в котором молярные концентрации дихромата натрия и серной кислоты равны 0,2 моль/л и 0,5 моль/л, соответственно. Установите состав и массу остатка, который получится при выпаривании раствора после реакции.

Глава 13. ПОДГРУППА АЗОТА И ФОСФОРА

§ 13.1 Общая характеристика

Главную подгруппу V группы составляют азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Каждый из элементов имеет электронную конфигурацию на внешнем уровне ns^2np^3 и может проявлять в своих соединениях степень окисления от -3 до $+5$. Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк проявляет и металлические свойства, сурьма и висмут — типичные металлы. В отличие от всех других, в V группе периодической системы очень резко изменяются свойства составляющих ее элементов. Поэтому не случайно и название настоящей главы: в современных учебниках (см., например, Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1994, с. 409) V группу разбивают на две подгруппы — азота и фосфора, и подгруппу мышьяка.

Азот при обычных условиях — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Первый из них играет важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере под воздействием космических лучей:



Измерение активности образующегося радиоактивного углерода используют в археологии для определения «возраста» углеродсодержащих веществ.

Азот — основной компонент воздуха (78% по объему). Кроме того, азот входит в состав растений и организмов животных в форме белков. Растения синтезируют белки, используя нитраты из почвы. Нитраты образуются там из атмосферного азота и аммонийных соединений, имеющихся в почве. Процесс превращения атмосферного азота в форму, усвояемую растениями и животными, называется *связыванием (или фиксацией) азота*. Связывание азота может происходить двумя способами:

1) Во время разряда молний некоторое количество азота и кислорода в атмосфере соединяется с образованием оксидов азота (см. реакции (12.3) и (13.16)). Они растворяются в воде, образуя разбав-

ленную азотную кислоту (см. реакции (13.17)-(13.18)), которая, в свою очередь, образует нитраты в почве.

2) Атмосферный азот под действием особых бактерий непосредственно превращается в нитраты. Некоторые из таких бактерий присутствуют в почве, другие — в узелках корневой системы клубеньковых растений.

Нитраты также вносятся в почву в форме удобрений. Растения усваивают нитраты из почвы через свою корневую систему. После смерти растений и животных их белки разлагаются, образуя соединения аммония. Эти соединения в конце концов превращаются гнилостными бактериями в нитраты, которые остаются в почве, и азот, который возвращается в атмосферу.

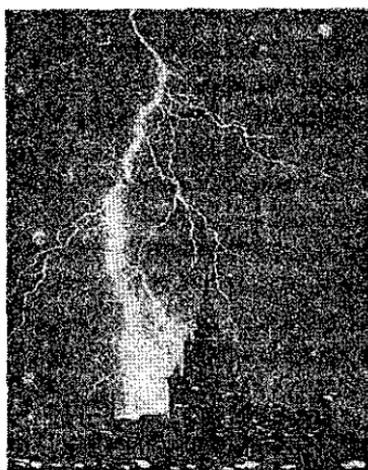


Рис. 13.1. Молнии ударяют в Землю в среднем 100 раз в секунду. На этой фотографии виден удар молнии в здание Московского университета. Во время разрядов молний в атмосфере образуются оксиды азота

Все эти процессы являются составными частями *круговорота азота в природе* (рис. 13.2).

Фосфор — «элемент-одиночка»; известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P . *Фосфор*, как и азот, тоже является одним из незаменимых для жизни элементов и входит в состав всех живых организмов. Он содержится в костных тканях и необходим животным в процессах обмена веществ для накопления энергии. Простое вещество при обычных условиях существует в виде целого ряда *аллотропных* модификаций, точное число которых до сих пор является предметом дискуссий. Главные из них — *белый, красный и черный* фосфор, которые при определенных условиях могут взаимопревращаться. Все аллотропы химически активны (особенно белый) и

взаимодействуют со многими веществами, поэтому в свободном состоянии в природе фосфор не встречается, а входит в состав минералов типа апатитов $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и фосфатов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

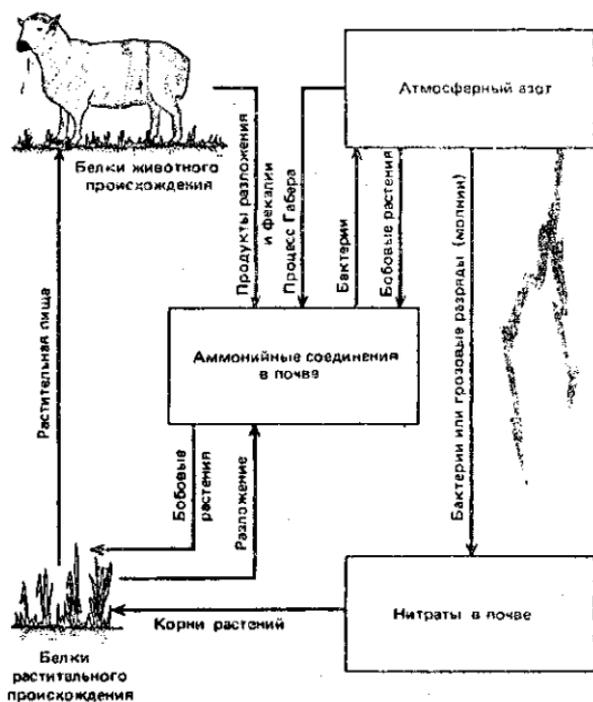


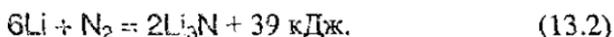
Рис. 13.2. Круговорот азота в природе.

§ 13.2. Химические свойства простых веществ

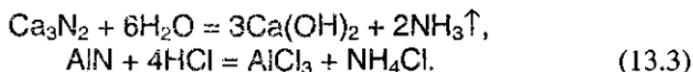
В молекуле N_2 атомы связаны тремя ковалентными связями (две π -связи и одна σ -связь), поэтому энергия диссоциации N_2 чрезвычайно велика (945 кДж/моль); аналогичные величины для кислорода — 494 кДж/моль, водорода — 435 кДж/моль, для галогенов — см. табл. 11.1.

Чтобы азот вступил в химическую реакцию, необходима активация его молекул нагреванием, облучением или электрическим разрядом. Так, с кислородом азот взаимодействует только в «жестких» условиях (см. реакцию (12.3)), эндотермически образуя оксид азота (II). С водородом реакция идет также только при нагревании (хотя процесс и экзотермический) и очень высоком давлении и обязательно с катализатором (см. § 5.4) — реакцию используют для промышленного получения аммиака (процесс Габера).

Из металлов азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:



С другими металлами реакция идет только при нагревании. Нитриды легко гидролизуются и взаимодействуют с кислотами:



Из трех аллотропов фосфора *наиболее активным является белый фосфор*, состоящий из молекул P_4 ($t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 280^\circ\text{C}$; низкие значения этих величин свидетельствуют о слабых межмолекулярных связях). В молекуле P_4 все атомы фосфора связаны одинарными связями и образуют тетраэдрическую структуру (рис. 13.3), углы между связями в которой составляют 60° , а не 90° , как это бывает между обычными p -связями. Связи $\text{P}-\text{P}$ в молекуле P_4 оказываются *напряженными* и поэтому легко разрываются (энергия диссоциации молекулы P_4 на атомы составляет всего 200 кДж/моль — сравните с соответствующим значением для N_2).

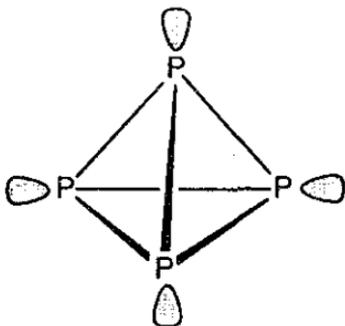
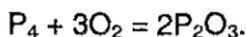


Рис. 13.3. Структура белого фосфора.

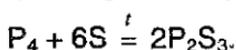
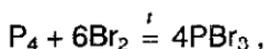
Белый фосфор уникален по своей химической активности, резко отличаясь от азота. Так, уже при комнатной температуре мелкодисперсный фосфор самовоспламеняется, образуя ангидрид фосфорных кислот P_2O_5 (точнее P_4O_{10}):



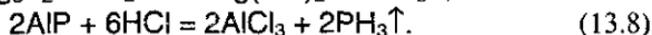
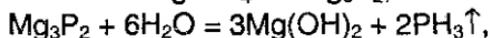
При недостатке кислорода образуется оксид фосфора (III) (формально являющийся ангидридом *двухосновной* фосфористой кислоты H_3PO_3):



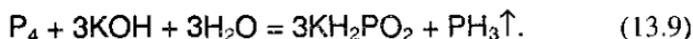
Так же активно белый фосфор реагирует с галогенами, серой (азот с этими элементами непосредственно не реагирует) — при этом образуются PCl_5 , PCl_3 , PBr_5 , PBr_3 , P_2S_5 , P_2S_3 :



Красный и черный фосфор являются полимерными модификациями и у них гораздо более высокие температуры плавления и кипения ($t_{\text{пл}}(\text{P}_{\text{красн}}) = 600^\circ\text{C}$ под давлением). Они вступают в аналогичные реакции при более высоких температурах. Так же, как и азот, фосфор реагирует с металлами, образуя *фосфиды*; последние, взаимодействуя с водой или кислотами, выделяют *фосфин* PH_3 :



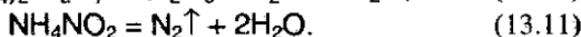
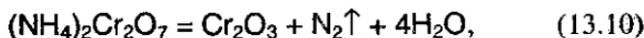
Только белый фосфор реагирует с горячей щелочью, образуя фосфин и *гипофосфит*, например, KH_2PO_2 :



Эту реакцию часто используют в лабораториях для получения фосфина или *фосфорноватистой* кислоты.

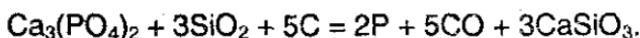
Заметим, наконец, что с водородом фосфор практически не взаимодействует.

Получение азота и фосфора. Азот в лаборатории получают разложением солей аммония — дихромата или нитрита:



В промышленности азот получают путем сжигания воздуха.

Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция в электрической печи без доступа воздуха и в присутствии SiO_2 , который вводят для связывания CaO в легкоплавкий шлак:



Выигрыш в энергии огромен: $t_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 2627^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{CaSiO}_3) = 1544^\circ\text{C}$.

§ 13.3. Водородные соединения азота и фосфора. Галогениды фосфора

Аммиак. В обычных условиях — бесцветный газ, с резким запахом (запахом «нашатыря»); сжижается при $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и затвердевает при $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

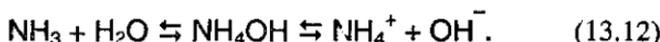
Молекула аммиака имеет форму пирамиды (см. рис. 3.5), в жидком аммиаке молекулы NH_3 связаны водородными связями, обуславливая тем самым аномально высокую температуру кипения (см. рис. 3.12). Полярные молекулы NH_3 *очень хорошо растворимы в воде* (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O) — лучше, чем любой другой газ.

Для получения аммиака в лабораторных условиях обычно нагревают смесь хлорида аммония и гидроксида кальция, что приводит к реакции



Действие щелочей на соли аммония — *качественная реакция на обнаружение ионов аммония.*

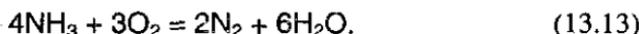
Раствор аммиака в воде представляет собой раствор гидроксида аммония, содержащий одновременно молекулярные частицы NH_3 и NH_4OH и ионы NH_4^+ и OH^- :



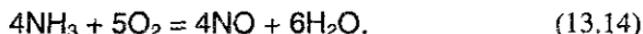
Водный раствор аммиака обладает свойствами слабого основания, константа его диссоциации $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Продукты взаимодействия аммиака с кислотами представляют собой соли аммония. *Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются.* Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются.

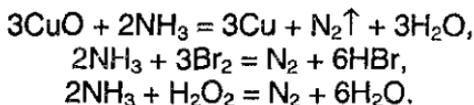
Азот в аммиаке имеет наименьшую степень окисления и поэтому *проявляет только восстановительные свойства.* Так, например, при горении аммиака образуются азот и вода:



В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота NO:

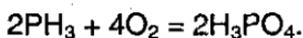


При нагревании аммиака с оксидами тяжелых металлов, галогенидами, пероксидом водорода образуется молекулярный азот:



Аммиак идет, главным образом, на производство азотной кислоты и различных удобрений — нитрата аммония NH_4NO_3 , карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, аммофоса (смеси гидро- и дигидрофосфатов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Фосфин — соединение, гораздо менее устойчивое, чем аммиак, и являющееся чрезвычайно ядовитым газом. По своим свойствам фосфин отличается от аммиака, являясь гораздо более сильным восстановителем. Так, на воздухе фосфин самопроизвольно воспламеняется с образованием фосфорной кислоты:



В отличие от аммиака, PH_3 практически не растворяется в воде (0,3 объема на один объем H_2O) и не образует гидроксида фосфина, что объясняется гораздо меньшей активностью $3s^2$ неподеленной электронной пары фосфора в фосфине по сравнению с $2s^2$ парой азота в NH_3 .

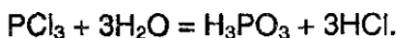
В этой связи полезно сравнить продукты реакций (13.3) и (13.8).

Галогениды фосфора. По двум причинам мы считаем целесообразным выделить галогениды фосфора в отдельный раздел. Во-первых, их образование в результате непосредственного взаимодействия фосфора с галогенами наглядно иллюстрирует гораздо более сильные восстановительные свойства фосфора по сравнению с азотом. Во-вторых, на их примере уместно в очередной раз подчеркнуть условность деления химии на органическую и неорганическую (см. § 1.2). Так, неорганические вещества — *хлориды фосфора* — очень широко используются в органической химии как *хлорирующие реагенты* (см. ниже).

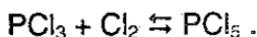
Фосфор образует два хлорида: трихлорид фосфора PCl_3 и пентахлорид фосфора PCl_5 .

Трихлорид фосфора получают, пропуская хлор над поверхностью белого фосфора (см. реакцию (13.5)). При этом фосфор горит бледно-зеленым пламенем, а образующийся хлорид фосфора конденсируется в виде бесцветной жидкости.

Трихлорид фосфора гидролизуетсЯ водой с образованием двухосновной *фосфористой* кислоты и хлороводорода:

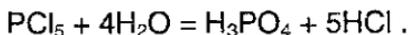


Пентахлорид фосфора можно получить в лабораторных условиях либо по реакции (13.6), либо с помощью реакции хлора и трихлорида фосфора, проводимой при температуре около 0 °С. Эта реакция обратима:

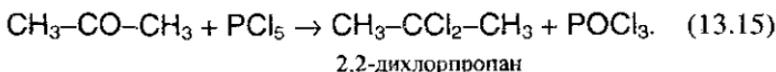
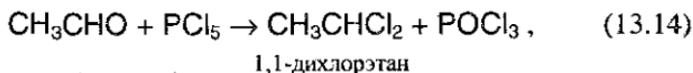


Пентахлорид фосфора представляет собой бледно-желтое кристаллическое вещество. При нагревании пентахлорид фосфора диссоциирует на трихлорид фосфора и хлор.

Пентахлорид фосфора бурно реагирует с водой, образуя фосфорную кислоту:



Как пентахлорид фосфора, так и трихлорид фосфора используют как *хлорирующие реагенты* в органической химии. Так, например, альдегиды и кетоны реагируют с пентахлоридом фосфора в безводной среде, образуя дихлоралканы:



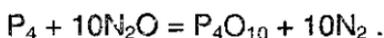
Образующиеся дихлорпроизводные алканов, в свою очередь, широко используются в органическом синтезе.

§ 13.4. Кислородные соединения азота и фосфора

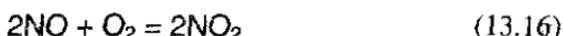
Оксиды азота. В оксидах степень окисления азота меняется от +1 до +5. Оксиды N_2O и NO — бесцветные газы, оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, получивший в промышленности название «лисий хвост». Оксид азота (III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота (V) N_2O_5 при обычных условиях — прозрачные бесцветные кристаллы.

Часто используется тривиальное название *оксида азота (I)* — «веселящий газ». Это название связано с тем, что вдыхание N_2O в небольших дозах вызывает конвульсивный смех. В медицине оксид азота (I) широко используется для ингаляционного наркоза. Для получения N_2O может использоваться термическое разложение нитрата аммония, при этом необходимо соблюдать такие же меры предосторожности, как и в случае с реакциями разложения NH_4NO_2 и

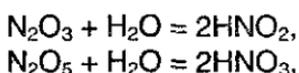
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Кроме того, N_2O получают при взаимодействии металлов с очень разбавленной азотной кислотой (см. уравнение (13.23)). Он обладает свойствами окислителя и может поддерживать горение, например, серы, углерода, фосфора:



Оксид азота (II) обычно получают действием 50%-ной азотной кислоты на металлы по схеме (13.22). Кроме того, он образуется при каталитическом окислении аммиака (см. уравнение (13.14)). Оксид азота (II) очень легко окисляется на воздухе, приобретая коричневую окраску из-за образования NO_2 :

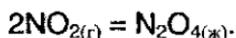


Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами, тогда как N_2O_3 и N_2O_5 , являясь ангидридами, при взаимодействии с водой дают соответствующие кислоты:

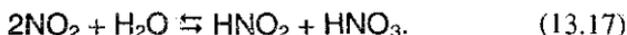


а при взаимодействии с щелочами — соответствующие соли.

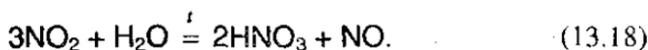
Диоксид азота NO_2 в лаборатории получают нагреванием взаимодействием концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами, при этом восстановление кислоты происходит по схеме (13.21). NO_2 обычно существует в равновесии со своим димером N_2O_4 , при охлаждении образуя жидкость бледно-желтого цвета:



При растворении в воде на холоде NO_2 обратимо диспропорционирует:



Поскольку образующаяся азотистая кислота неустойчива, то при нагревании реакция идет по-другому:



Последние две реакции и реакция NO_2 со щелочами иллюстрируют его двойственную окислительно-восстановительную функцию:



Если NO_2 растворяют в воде в присутствии кислорода, то получается только азотная кислота



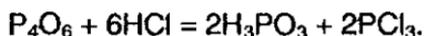
Последнюю реакцию используют в промышленности для получения азотной кислоты.

Оксиды фосфора. Фосфорный ангидрид P_2O_5 («простейшая» формула) является наиболее стабильным оксидом фосфора при обычных условиях. Это — твердое, белое, очень гигроскопическое вещество состава P_4O_{10} . Фосфористый ангидрид описывается простейшей формулой P_2O_3 и истинной формулой P_4O_6 . Показано, что фосфор в P_4O_6 координационно ненасыщен, и поэтому является неустойчивым. Диоксид фосфора (III) — белое воскообразное вещество, образующееся при окислении фосфора в условиях недостатка кислорода.

Взаимодействие P_4O_6 с горячей водой приводит к диспропорционированию с образованием фосфина и фосфорной кислоты:



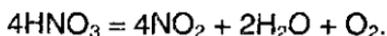
Газообразный HCl также разлагает P_4O_6 :



P_4O_{10} активно взаимодействует с водой, а также отнимает ее от других соединений, образуя в зависимости от условий, либо *метафосфорную* HPO_3 , либо *ортофосфорную* H_3PO_4 , либо *пирофосфорную* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ кислоты (см. реакции (9.5)). Именно поэтому P_4O_{10} широко используется как *осушитель* различных веществ от паров воды.

Азотная кислота HNO_3 в чистом виде — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах и присутствует в дождевой воде (см. выше реакции азота с кислородом, оксида NO с кислородом и реакцию (13.20)).

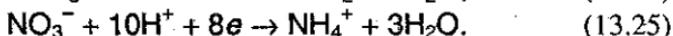
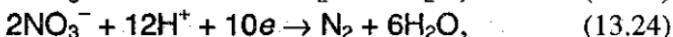
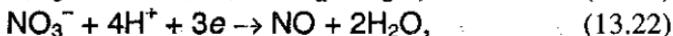
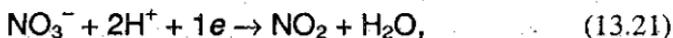
Под действием света азотная кислота частично разлагается с выделением NO_2 и за счет этого приобретает светло-бурый цвет:



Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот и для нее характерны все реакции, в которые вступают кислоты, — с основаниями, основными оксидами и т.д.

Специфическим же свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная *окислительная* способность. Сущность окисления раз-

личных веществ азотной кислотой заключается в том, что ион NO_3^- , имеющий в своем составе азот в степени окисления +5, в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов. Восстановление аниона NO_3^- в связи с этим может протекать до различных веществ:

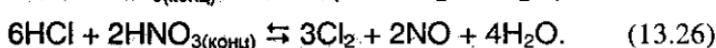
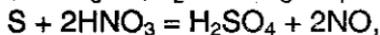
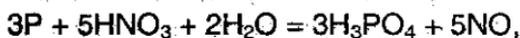


При прочих равных условиях образование тех или иных продуктов восстановления азотной кислоты зависит от концентрации. Азотная кислота обладает окислительной способностью при любой концентрации, при этом, однако, чем концентрированнее HNO_3 , тем менее глубоко она восстанавливается.

С одним и тем же восстановителем, например цинком, кислота, если она концентрированная, будет обязательно реагировать по схеме (13.21) с выделением NO_2 ; если HNO_3 разбавленная, то она может взаимодействовать с тем же цинком по любой схеме (13.22) – (13.25), в зависимости от степени разбавления.

Азотная кислота взаимодействует со всеми металлами, за исключением Au, Pt, W. Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях также с Fe, Al и Cr, которые она пассивирует, однако при очень сильном нагревании HNO_3 взаимодействует и с этими металлами (см. гл. 16, 17)

Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливают HNO_3 , как правило, до NO (реже до NO_2):



С помощью концентрированной HNO_3 можно растворить даже золото. Для этого нужно взять смесь из одного объема концентрированной HNO_3 и трех объемов концентрированной соляной кислоты (такую смесь называют царской водкой):



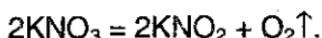
Действие царской водки объясняется тем, что концентрированная HNO_3 окисляет HCl по реакции (13.26) до свободного хлора, который в момент выделения («атомарный хлор») является очень сильным окислителем. Поэтому при растворении металлов в царской водке получаются не соли азотной кислоты, а соответствующие хлориды.

Если царская водка содержит избыток соляной кислоты, то растворение золота происходит с образованием золотохлороводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, в которой степень окисления золота +3 (такая же, как и в хлориде золота (III)):



Нитраты. При нагревании *твердых нитратов* все они разлагаются с выделением кислорода (исключением является нитрат аммония), при этом их можно разделить на четыре группы.

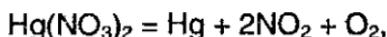
Первую группу составляют нитраты *щелочных металлов*¹, которые при нагревании разлагаются на *нитриты* и *кислород*:



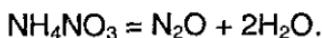
Вторую группу составляет *большинство* нитратов (от щелочно-земельных металлов до меди включительно), разлагающихся на *оксид металла*, NO_2 и *кислород*:



Третью группу составляют нитраты *наиболее тяжелых металлов* (AgNO_3 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), разлагающиеся до *свободного металла*, NO_2 и *кислорода*:



Четвертую «группу» составляет *нитрат аммония*:



Практически все нитраты *хорошо растворимы в воде*, поэтому природные месторождения нитратов редки (например, натриевая селитра NaNO_3 в Чили; отсюда еще одно название — чилийская селитра). Основные количества нитратов получают искусственно, на химических заводах, исходя из азотной кислоты и соответствующих гидроксидов.

¹ Исключением является нитрат лития, который разлагается по уравнению:



В литературе редко обращают внимание на одно важное свойство нитратов: в кислом растворе они способны растворять металл аналогично разбавленной азотной кислоте. Например, медь растворяется в таких растворах с выделением NO:

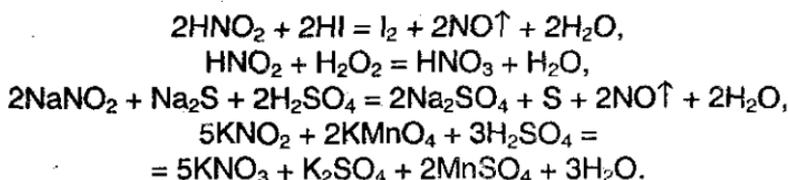


Азотистая кислота HNO_2 принадлежит к слабым кислотам ($K = 6 \cdot 10^{-4}$ при 25°C), неустойчива и известна лишь в разбавленных растворах, в которых осуществляется равновесие



Нитриты в отличие от самой кислоты устойчивы даже при нагревании. Исключением является кристаллический нитрит аммония, который при нагревании разлагается на свободный азот и воду (см. уравнением реакции (13.11)).

Как азотистая кислота, так и ее соли содержат азот в промежуточной степени окисления +3 и поэтому в окислительно-восстановительных реакциях могут проявлять свойства как окислителей, так и восстановителей:



Нитриты — промежуточные соединения в процессе усвоения нитратного азота организмами животных и растениями.

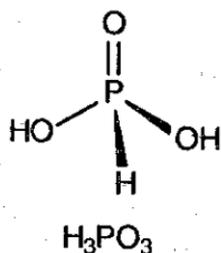
Фосфорные кислоты. Под этим названием объединяют кислоты, содержащие атомы фосфора в степени окисления +5. Из трех фосфорных кислот наибольшее практическое значение имеет *ортофосфорная* кислота H_3PO_4 (часто ее называют просто *фосфорной*) — белое твердое вещество, хорошо растворимое в воде. В водном растворе она диссоциирует ступенчато (см. табл. 6.4). Как трехосновная, фосфорная кислота образует три типа солей: *дигидрофосфаты* (NaH_2PO_4); *гидрофосфаты* (Na_2HPO_4); *фосфаты* (Na_3PO_4). Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония.

Соли фосфорной кислоты являются ценными минеральными удобрениями. Наиболее распространенные среди них — *суперфосфат*, *преципитат* и *фосфоритная мука*. *Простой суперфосфат* —

смесь дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и «балласта» CaSO_4 . Его получают, обрабатывая фосфориты и апатиты серной кислотой. При обработке минеральных фосфатов фосфорной кислотой получают *двойной суперфосфат* $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При гашении фосфорной кислоты известью получают *преципитат* $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Важное значение имеют сложные удобрения (т.е. содержащие одновременно азот и фосфор; или азот, фосфор и калий). Из них наиболее известен *аммофос* — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Низшие кислородные кислоты фосфора. При взаимодействии P_4O_6 с водой образуется *фосфористая* кислота H_3PO_3 :

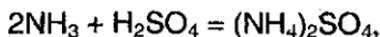


Несмотря на то, что эта кислота содержит три атома водорода, — она *двухосновная*, т.к. третий атом водорода «не кислый», т.е. не отщепляется в водных растворах. Фосфористая кислота — средней силы ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$), образует два ряда солей — *фосфиты* и *гидрофосфиты*. Известна также *одноосновная фосфорноватистая* кислота H_3PO_2 средней силы ($K = 9 \cdot 10^{-2}$), соли — *гипофосфиты*.

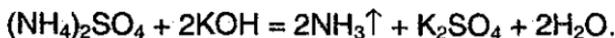
§ 13.5. Задачи с решениями

Задача 77. Как можно разделить смесь газов, состоящую из O_2 и NH_3 ?

Решение. Аммиак — газ, имеющий основной характер; он легко реагирует с кислотами. Если смесь O_2 и NH_3 пропустить через раствор кислоты, то аммиак поглотится:



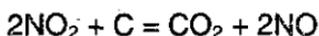
и улетучится чистый кислород. Аммиак можно выделить из образовавшегося раствора действием избытка щелочи при нагревании:



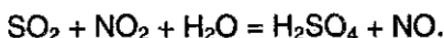
Задача 78. Докажите, что оксид азота (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

Решение. Азот в NO_2 находится в промежуточной степени окисления +4, и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

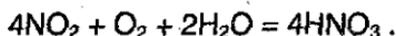
Для NO_2 наиболее характерны окислительные свойства, которые проявляются в газовой фазе при нагревании:



или в водном растворе:



Восстановительные свойства SO_2 проявляет в реакции с кислородом:



Задача 79. В трех пробирках без этикеток находятся концентрированные растворы кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . Как с помощью одного реактива определить, в какой пробирке какая кислота находится?

Решение. Данный реактив — малоактивный металл, например, серебро. Концентрированная азотная кислота растворяет серебро с выделением бурого газа:

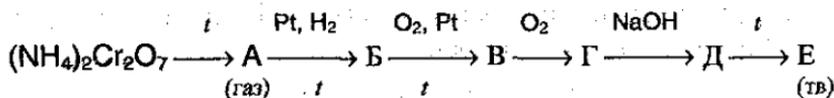


Концентрированная серная кислота растворяет серебро с выделением бесцветного газа:

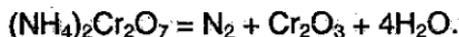


Соляная кислота не реагирует с серебром, которое стоит в ряду напряжений правее водорода.

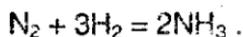
Задача 80. Напишите уравнения химических реакций, соответствующие следующей схеме:



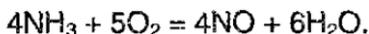
Решение. Дихромат аммония при нагревании разлагается:



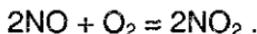
Газообразный азот (вещество А) в присутствии платины обратимо реагирует с водородом с образованием аммиака (вещество Б):



Окисление аммиака в присутствии платины приводит к оксиду азота (II) (вещество В):



При обычных температурах оксид азота (II) окисляется кислородом с образованием оксида азота (IV):



Оксид азота (IV) (вещество Г) реагирует с раствором щелочи с образованием солей азотистой и азотной кислот:

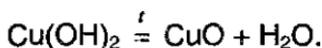
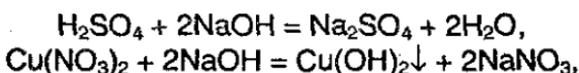


Нитрат натрия (вещество Д) при нагревании разлагается на кислород и нитрит натрия (вещество Е):



Задача 81. Известно, что 40 мл раствора, содержащего нитрат меди (II) и серную кислоту, могут прореагировать с 25,4 мл 16,0%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,18 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 1,60 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата меди (II) и серной кислоты в исходном растворе, а также объем газа (при н.у.), который выделяется при внесении 2,5 г порошкообразной меди в 40 мл этого раствора.

Решение. Запишем уравнения реакций:



По этим уравнениям можно определить состав исходного раствора.

$$v(\text{CuO}) = 1,6 / 80 = 0,02 \text{ моль},$$

$$v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = v(\text{Cu}(\text{OH})_2) = v(\text{CuO}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$v(\text{NaOH}) = 25,4 \cdot 1,18 \cdot 0,160 / 40 = 0,12 \text{ моль}.$$

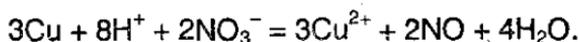
На реакцию с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ расходуется $0,02 \cdot 2 = 0,04$ моль NaOH , оставшиеся $0,12 - 0,04 = 0,08$ моль NaOH реагируют с H_2SO_4 .

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08 / 2 = 0,04 \text{ моль}.$$

$$C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 / 0,04 = 0,5 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04 / 0,04 = 1 \text{ моль/л}.$$

Известно, что кислые растворы нитратов способны растворять металлы аналогично разбавленной азотной кислоте. В частности, медь растворяется в данном растворе с образованием NO. Для того, чтобы определить количество выделившегося газа, запишем уравнение реакции в сокращенной ионной форме:



Избыток-недостаток определим по количеству молей реагентов:

$$v(\text{Cu}) = 2,5 / 64 = 0,0391 \text{ моль},$$

$$v(\text{H}^+) = 2 \cdot v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08 \text{ моль},$$

$$v(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,04 \text{ моль}.$$

С учетом коэффициентов ионной реакции оказывается, что в недостатке находятся ионы H^+ , поэтому:

$$v(\text{NO}) = v(\text{H}^+) / 4 = 0,02 \text{ моль},$$

$$V(\text{NO}) = 0,02 \cdot 22,4 = 0,448 \text{ л}.$$

Ответ. 0,5 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 1 М H_2SO_4 ; 0,448 л NO.

Задача 82. Массовая доля фосфора в одном из его оксидов равна 56,36%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,58. Установите молекулярную формулу оксида.

Решение. Пусть формула оксида P_xO_y . Возьмем 100 г оксида и найдем количества элементов:

$$v(\text{P}) = 56,36 / 31 = 1,818 \text{ моль},$$

$$v(\text{O}) = 43,64 / 16 = 2,728 \text{ моль}.$$

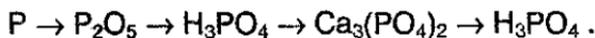
$$v(\text{P}) : v(\text{O}) = x : y = 1,818 : 2,728 = 2 : 3.$$

Простейшая формула оксида — P_2O_3 .

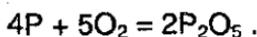
Молярную массу оксида определяем по плотности паров. $M(\text{P}_x\text{O}_y) = 29 \cdot 7,58 = 220 \text{ г/моль}$. Простейшая формула P_2O_3 соответствует молярной массе 110 г/моль. Следовательно, молекулярная формула оксида в парах равна удвоенной простейшей формуле — P_4O_6 .

Ответ. P_4O_6 .

Задача 83. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



Решение. При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора (V):



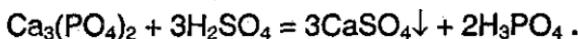
Оксид фосфора (V) с избытком воды образует фосфорную кислоту:



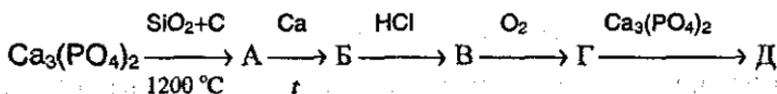
Фосфат кальция получается из фосфорной кислоты под действием избытка известковой воды:



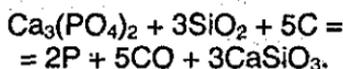
Фосфорная кислота образуется из фосфата кальция под действием сильных кислот, например, серной:



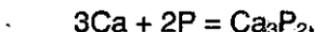
Задача 84. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей схеме:



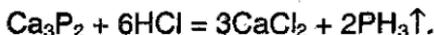
Решение. Первая реакция — промышленный способ получения фосфора (вещество А):



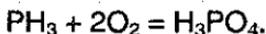
Фосфор реагирует при нагревании с кальцием с образованием фосфида кальция Ca_3P_2 (вещество Б):



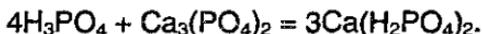
Фосфид кальция разлагается водой и кислотами, образуя газ фосфин PH_3 (вещество В):



При сгорании фосфина образуются P_2O_5 и H_2O , которые сразу же реагируют между собой, давая фосфорную кислоту (вещество Г):



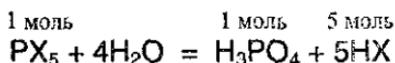
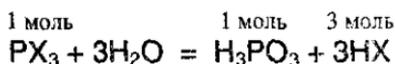
Фосфорная кислота растворяет фосфат кальция с образованием дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ (вещество Д):



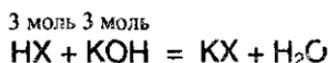
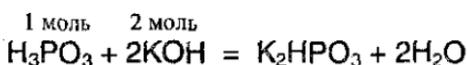
Задача 85. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 1,23 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось

35 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

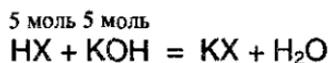
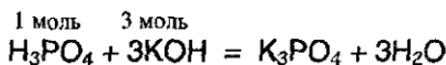
Решение. Галогениды фосфора могут иметь формулу PX_3 или PX_5 (X — атом галогена). При их гидролизе образуется галогеноводородная кислота и фосфористая или фосфорная кислота:



Для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моля PX_3 требуется 5 моль KOH (H_3PO_3 — двухосновная кислота):



Аналогично, для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моля PX_5 требуется 8 моль KOH:



$$v(KOH) = c \cdot V = 2 \text{ моль/л} \cdot 0,035 \text{ л} = 0,07 \text{ моль.}$$

Рассмотрим сначала вариант галогенида фосфора (III):

$$v(PX_3) = v(KOH) / 5 = 0,014 \text{ моль,}$$

$$M(PX_3) = m / v = 1,23 \text{ г} / 0,014 \text{ моль} = 88 \text{ г/моль,}$$

$$A(X) = (88 - 31) / 3 = 19 \text{ г/моль.}$$

X — фтор, искомый галогенид — PF_3 .

В случае галогенида фосфора (V):

$$v(PX_5) = v(KOH) / 8 = 0,00875 \text{ моль,}$$

$$M(PX_5) = m / v = 1,23 \text{ г} / 0,00875 \text{ моль} = 140,6 \text{ г/моль,}$$

$$A(X) = (140,6 - 31) / 5 = 21,9 \text{ г/моль} \text{ — не подходит.}$$

Ответ. PF_3 .

§ 13.6. Задачи для самостоятельного решения

498. Почему азот имеет относительно невысокую реакционную способность? С какими простыми веществами реагирует азот и в каких условиях?

499. Напишите 5 уравнений реакций, в результате которых образуется азот.

500. Приведите примеры соединений, в которых атом азота проявляет все возможные степени окисления.

501. Как называются соединения, в которых азот проявляет минимальную степень окисления? Приведите два примера таких соединений.

502. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует аммиак: нитрат магния, серная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.

503. Напишите уравнение реакции каталитического окисления аммиака.

504. Охарактеризуйте отношение NO_2 к воде и растворам щелочей.

505. Как можно выделить азот из его смеси с оксидом азота (IV)? Приведите уравнение реакции.

506. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида азота (IV) с водой в присутствии кислорода.

507. Как из нитрата натрия в две стадии получить нитрат калия?

508. Почему концентрированная азотная кислота окрашена в желтый цвет? Приведите необходимое для объяснения уравнение химической реакции.

509. Как очистить азотную кислоту от примеси: а) соляной кислоты, б) серной кислоты?

510. Как с помощью химических реакций доказать, что данное вещество — хлорид аммония? Приведите уравнения реакций.

511. Как из воздуха и воды получить соль, применяемую в качестве удобрения? Напишите уравнения реакций.

512. При сгорании в присутствии кислорода бесцветного газа «А», обладающего резким характерным запахом, образуется газ «В» без цвета и запаха. «В» реагирует при комнатной температуре с литием с образованием твердого вещества «С». Приведите возможные формулы «А», «В», «С». Напишите уравнения реакций.

513. Аммиак можно получить непосредственным нагреванием фосфата аммония, тогда как для получения его из хлорида аммония последний необходимо предварительно смешать с щелочью. Зачем?

514. Бесцветный газ «А» с резким характерным запахом, легче воздуха, реагирует с сильной кислотой «В», при этом образуется соль «С», водный раствор которой не образует осадков ни с хлоридом бария, ни с нитратом серебра. Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Напишите уравнения реакций.

515. Напишите структурные формулы известных Вам оксидов азота. Укажите валентности и степени окисления азота в этих соединениях.

516. В результате каких реакций образуются только оксид азота и вода в молярном соотношении а) 1:2, б) 2:3?

517. Составьте уравнения реакций HNO_2 с растворами карбоната натрия, иодида натрия и с хлорной водой.

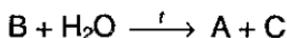
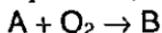
518. Напишите 3 принципиально различные реакции разложения а) солей аммония, б) нитратов металлов.

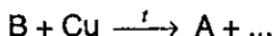
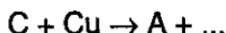
519. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?

520. Напишите уравнения реакций золота и платины с «царской водкой».

521. Вещество X, образующееся при взаимодействии двух простых веществ, вступает в реакции как с хлором (в избытке), так и с хлороводородом. В результате обеих реакций получается одно и то же белое, растворимое в воде вещество. Предложите возможную структуру X и напишите уравнения всех протекающих реакций.

522. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:





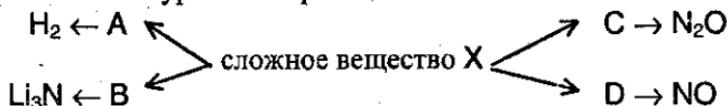
Напишите полные уравнения реакций.

523. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой (вещества, закодированные буквами, не повторяются):



(все вещества содержат кислород; в схеме 4 окислительно-восстановительных реакции).

524. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:



525. В атмосфере бурого газа «А» сгорает простое вещество «В», при этом образуются два газообразных вещества — сложное и простое «С». Оба эти вещества входят в состав воздуха. Простое вещество вступает в реакцию соединения с магнием. Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Напишите уравнения реакций.

526. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) фосфором и азотной кислотой;
- 2) дисульфидом железа (II) и азотной кислотой;
- 3) бромидом фосфора (III) и перманганатом калия;
- 4) нитритом аммония и барием;
- 5) дигидрофосфатом аммония и гидроксидом кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

527. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $Mg(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$;
- 2) $HPO_3 + N_2O_5$;
- 3) $K_2HPO_4 + NH_3 + H_2O$;
- 4) $K_2HPO_4 + CaHPO_4 + H_2O$;
- 5) $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$;
- 6) $S + KNO_3 + NO + H_2O$;
- 7) $P_2O_5 + NO$;

Напишите полные уравнения реакций.

528. При взаимодействии вещества «А» с хлороводородной кислотой выделяется бесцветный газ, если после завершения реакции к смеси добавить твердый гидроксид натрия, снова выделится газ, причем вдвое больше по объему и практически такой же массы. Какое соединение «А» отвечает упомянутым условиям? Напишите уравнения протекающих реакций.

529. К образцу красного фосфора массой 19,84 г прилили 57,8 мл брома (плотность 3,10 г/мл). К полученной жидкости добавили 700 г 24%-ного раствора гидроксида натрия. Рассчитайте состав образовавшегося раствора (в массовых долях).

530. При пропускании смеси азота и аммиака (объемные доли газов равны) над раскаленной смесью оксида кремния (IV) и оксида железа (II) масса последней уменьшилась на 4,8 г. Какой объем газовой смеси (н.у.) был пропущен?

531. К 24%-ному раствору нитрата аммония (плотность 1,1 г/мл) объемом 45,45 мл прибавили 80 г 10%-ного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор быстро прокипятили (потерями паров воды пренебречь). Определите, какие вещества остались в растворе, и рассчитайте их массовые доли.

532. Газы, полученные при термическом разложении 27,25 г смеси нитратов натрия и меди (II), пропустили через 115,2 мл воды. При этом 1,12 л газа (н.у.) не поглотилось. Определите массовые доли веществ в исходной смеси и массовую долю вещества в растворе, полученном после поглощения газов.

533. Газ, полученный при взаимодействии 9,52 г меди с 50 мл 81%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,45 г/мл), пропустили через 150 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Определите массовые доли образовавшихся в растворе веществ.

534. При прокаливании смеси нитратов железа (II) и ртути образовалась газовая смесь, которая на 10% тяжелее аргона. Во сколько раз уменьшилась масса твердой смеси после прокаливании?

535. При прокаливании смеси нитрата натрия с нитратом неизвестного металла (степень окисления +3, в ряду напряжений находится между Mg и Cu) образовалось 27,3 г твердого остатка и выделилось 34,72 л (н.у.) смеси газов. После пропускания газов через раствор гидроксида натрия образовалось две соли, а объем газов со-

кратился до 7,84 л. Установите формулу нитрата неизвестного металла.

536. Известно, что 50 мл раствора, содержащего нитрат магния и соляную кислоту, могут прореагировать с 34,5 мл 16,8%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,16 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 0,8 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата магния и хлороводорода в исходном растворе, а также объем газа (при н.у.), который выделяется при внесении 0,8 г порошкообразной меди в 50 мл этого раствора.

537. В процессе синтеза аммиака давление в реакторе упало на 10%. Определите состав полученной после реакции газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержание азота и водорода отвечало стехиометрическому соотношению.

538. Имеется смесь азота и водорода, которая легче гелия. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался аммиак с выходом 60%, в результате чего смесь стала тяжелее гелия. Определите области возможных объемных концентраций азота в исходной и конечной смесях.

539. Напишите формулы важнейших соединений фосфора (не менее 4-х), относящихся в разным классам неорганических соединений.

540. Как называются соединения фосфора с металлами? Приведите пример с указанием степени окисления.

541. Приведите уравнение реакции фосфора с магнием.

542. Приведите уравнение реакции, в которой фосфор (V) играет роль окислителя.

543. С помощью какого одного реактива можно отличить растворы дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия? Напишите уравнение реакции.

544. При гидролизе хлорида фосфора (V) образовалось 2,5 моль хлороводорода. Чему равна масса образовавшейся при этом ортофосфорной кислоты?

545. Какое количество фосфорной кислоты прореагирует с 4%-ным раствором гидроксида натрия массой 250 г при условии, что образуется дигидрофосфат натрия?

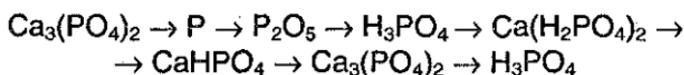
546. Вычислите массу оксида фосфора (V), которую надо добавить к водному раствору, содержащему 3,4 г аммиака, для получения гидрофосфата аммония.

547. В каких пределах может изменяться степень окисления фосфора? Приведите примеры соответствующих соединений, а также примеры реакций, в которых степень окисления фосфора а) увеличивается, б) уменьшается, в) увеличивается и уменьшается одновременно, г) не изменяется.

548. Как из фосфора получить фосфорноватистую кислоту? Какова ее основность?

549. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: фосфат кальция \rightarrow фосфор \rightarrow оксид фосфора (V) \rightarrow метафосфорная кислота \rightarrow ортофосфорная кислота.

550. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



551. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой (вещества, закодированные буквами, не повторяются):



Все вещества содержат фосфор; в схеме три окислительно-восстановительные реакции подряд.

552. Твердое, белое, хорошо растворимое в воде соединение «А» представляет собой кислоту. При добавлении к водному раствору «А» оксида «В» образуется белое нерастворимое в воде соединение «С». При прокаливании при высокой температуре «С» в присутствии песка и угля образуется простое вещество, входящее в состав «А». Что из себя представляют вещества «А», «В», «С»? Напишите уравнения реакций.

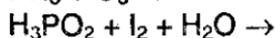
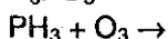
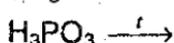
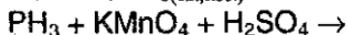
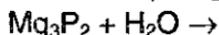
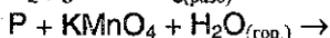
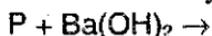
553. К 25 мл 6%-ной фосфорной кислоты (плотность 1,03 г/мл) прибавили 6 г оксида фосфора (V). Вычислите массовую долю фосфорной кислоты в образовавшемся растворе.

554. При нагревании водного раствора метафосфорной кислоты HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Рассчитайте ис-

ходную концентрацию (в % по массе) раствора метафосфорной кислоты, при нагревании которого можно получить 19,6%-ный раствор ортофосфорной кислоты.

555. Какой объем 28%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,17 г/мл) следует прибавить к фосфату кальция массой 50 г для его растворения?

556. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



557. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода, полученный препарат растворен в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие соли и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

558. Раствор смеси пиррофосфорной ($H_4P_2O_7$) и метафосфорной (HPO_3) кислот разделен на две равные части, одну из которых сразу нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, а вторую предварительно прокипятили, а затем так же нейтрализовали. Для нейтрализации первой части раствора потребовалось в 2,5 раза меньше соды, чем для второй. В каком молярном соотношении находились мета- и пиррофосфорная кислоты в исходном растворе?

559. Сколько молей (и граммов) красного фосфора и бертолетовой соли было израсходовано, если при растворении образовавшегося в результате их взаимодействия оксида фосфора (V) в 85,5 г 50%-ного раствора фосфорной кислоты массовая доля последней в растворе увеличилась на 12,5%?

560. При окислении фосфора 60%-ным раствором азотной кислоты (плотность 1,37 г/мл) получены оксид азота (II) и ортофосфорная кислота, на нейтрализацию которой потребовалось 25 мл 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), причем образовался дигидрофосфат натрия. Рассчитайте объем азотной ки-

слоты, взятой для окисления фосфора, и объем выделившегося газа (при н.у.).

561. К 175 мл раствора гидрофосфата калия с концентрацией 0,125 моль/л добавили 0,595 г олеума, при этом массовые доли кислотных солей фосфорной кислоты в полученном растворе сравнялись. Вычислите массовую долю оксида серы (VI) в добавленном олеуме.

562. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 2,48 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось 45 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

563. Имеется 6,3 г смеси серы и фосфора, которую обработали избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании. При этом выделилось 24,64 л бурого газа (при н.у.). Полученные газы были пропущены через 949,4 г 6,5%-ного раствора гидроксида калия. Какие соли содержатся в полученном растворе, и каковы их массовые доли? Определите массовые доли серы и фосфора в исходной смеси.

564. Реактор объемом 80 л разделен герметической перегородкой на две равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 602,35 кПа, вторая — хлороводородом под давлением 361,25 кПа, температура обоих газов 17 °С. Перегородку убрали. Оставшийся после окончания реакции газ был полностью поглощен 932 г 21,0%-ного раствора ортофосфорной кислоты. Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе, и каковы их массовые доли.

565. Пробу безводного этанола, содержащего в качестве примеси 0,5% оксида фосфора (V), сожгли в толстостенном металлическом сосуде в достаточном количестве кислорода. Образовавшиеся газы отделили, а полученный раствор нагрели до прекращения выделения газа, после чего к нему добавили равный по массе 0,5%-ный раствор гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

566. К 0,500 мл раствора фосфорной кислоты с концентрацией 6,00 моль/л добавили 10,0 г насыщенного раствора гидроксида бария (растворимость 3,89 г в 100 г воды). Вычислите количества веществ образовавшихся соединений бария.

567. В 62,5 мл раствора дигидрофосфата аммония с концентрацией 0,016 моль/л добавили 4,725 г октагидрата гидроксида бария, после чего смесь нагрели. Установите состав надосадочной жидкости.

568. К смеси фосфата натрия, дигидрофосфата натрия и гидрофосфата натрия общей массой 15 г (молярное соотношение солей 3:2:1 в порядке перечисления) добавили 100 г 4%-ного раствора гидроксида натрия. Установите количественный состав раствора (в массовых долях).

569. К 2 г смеси гидрофосфата калия и дигидрофосфата калия, в которой массовая доля фосфора равна 20%, добавили 20 г 2%-ного раствора фосфорной кислоты. Вычислите массовые доли веществ в получившемся растворе.

570. При обработке водой смеси гидрида и фосфида щелочного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по азоту 0,2926. Установите, какой металл входил в состав соединений.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО ТОМА

ГЛАВА 14. Подгруппа углерода и кремния	7
ГЛАВА 15. Щелочные и щелочноземельные металлы	27
ГЛАВА 16. Главная подгруппа III группы	41
ГЛАВА 17. Главные переходные металлы	55
ГЛАВА 18. Благородные газы	78

Часть III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 19. Общая характеристика органических соединений	86
ГЛАВА 20. Предельные углеводороды	120
ГЛАВА 21. Углеводороды с двойной связью	140
ГЛАВА 22. Алкины	160
ГЛАВА 23. Ароматические углеводороды (арены)	174
ГЛАВА 24. Гидроксильные соединения	196
ГЛАВА 25. Карбонильные соединения	218
ГЛАВА 26. Карбоновые кислоты	232
ГЛАВА 27. Сложные эфиры. Жиры. Моющие средства	257
ГЛАВА 28. Углеводы	274
ГЛАВА 29. Амины	289
ГЛАВА 30. Аминокислоты, пептиды и белки	303
ГЛАВА 31. Азотсодержащие гетероциклические соединения	321
ГЛАВА 32. Синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры)	343
ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ	354
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	370

Учебное пособие

**Кузьменко Николай Егорович
Еремин Вадим Владимирович
Попков Владимир Андреевич**

НАЧАЛА ХИМИИ ТОМ I

ИД № 05518 от 01.08.01

Гигиенический сертификат
№ 77.99.02.953 Д.000494.01.01. от 31.01.2001 г.

Главный редактор *Д.В. Яновский*
Выпускающий редактор *И.В. Юлин*
Компьютерная верстка *И.Ю. Иванова, А.В. Горлов*
Дизайнер *И.Р. Захаркина*

Издательство «**ЭКЗАМЕН**»
107066, Москва, ул. Александра Лукьянова, д. 4, стр. 1
E-mail: examen@rol.ru, тел./факс 263-96-60

Издание осуществлено при участии
ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век»
107066, Москва, ул. Доброслободская, 5а
Internet: www.onyx.ru, e-mail: mail@onyx.ru

Подписано в печать с диапозитивов 01.04.2002.
Формат 84x108/32. Гарнитура «Таймс».
Бумага типографская. Печать высокая. Уч.-изд. л. 16,88.
Усл. печ. л. 20,17. Тираж 20 000 экз. Заказ № 1532

Общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 2; 953005 – книги, брошюры, литература учебная

ФГУП «Владимирская книжная типография»
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7
Качество печати соответствует качеству представленных диапозитивов

По вопросам реализации обращаться по тел.: 263-96-60