

Н.Е. Кузнецова
Т.Н. Литвинова
А.Н. Лёвкин

Cd
КАДМИЙ 112,41

N
АЗОТ 14,007

Xe
КСЕНОН 131,3

И

Mg
МАГНИЙ 24,312

И

Я

Ag
СЕРЕБРО 107,868

O
КИСЛОРОД 15,999

11

КЛАСС

УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ



F
ФТОР 18,998

Zn
ЦИНК 65,37



вентана
граф

S
СЕРА 32,064

C
УГЛЕРОД 12,011

Учебник включён в Федеральный перечень

- Кузнецова Н.Е.**
К89 Химия : 11 класс : углублённый уровень : учебник для учащихся общеобразовательных организаций / Н.Е. Кузнецова, Т.Н. Литвинова, А.Н. Лёвкин. — 4-е изд., стереотип. — М. : Вентана-Граф, 2018. — 432 с. : ил. — (Российский учебник).









ISBN 978-5-360-09010-6

Учебник входит в систему учебно-методических комплектов «Алгоритм успеха» и предназначен для изучения химии на углублённом уровне в общеобразовательных организациях среднего общего образования. Предложенный курс ориентирован на обобщение и систематизацию изученного прежде материала. В тексты учебника включены мотивирующие вопросы, разноуровневые задания и задачи, а также темы проектной деятельности и дополнительные сведения познавательного характера. Учебник может быть использован в образовательных организациях среднего профессионального образования.

Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту среднего общего образования (2012 г.).

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72

Условные обозначения

-  Подумайте перед уроком или в ходе урока
-  Химический эксперимент
-  Ответ найдёте в тексте учебника
-  Прочтите параграф и подумайте
-  Сложное задание
-  Творческое задание или проект
-  Работайте с товарищем или в группе
-  Вам поможет компьютер

- © Кузнецова Н.Е., Литвинова Т.Н., Лёвкин А.Н., 2013, с изменениями
- © Издательский центр «Вентана-Граф», 2013, с изменениями
- © Кузнецова Н.Е., Литвинова Т.Н., Лёвкин А.Н., 2015, с изменениями
- © Издательский центр «Вентана-Граф», 2015, с изменениями

Предисловие

Дорогие друзья!

При изучении химии в 8–9 классах вы знакомились с основами *неорганической химии*, с некоторыми приёмами и методами научного познания (наблюдением, описанием, анализом и синтезом, сравнением, аналогией, химическим экспериментом), с методами очистки веществ и методами исследования веществ.

При изучении *органической химии* в 10 классе вы познакомились с миром органических веществ и узнали об органическом синтезе — основном промышленном методе получения искусственных веществ и материалов.

Вы научились проводить химические опыты и решать экспериментальные задачи, а также использовать приобретённые знания для углублённого изучения химии.

Курс общей химии 11 класса систематизирует, обобщает и углубляет изученное ранее, помогает представить химическую картину природы в целом.

В данном курсе особое внимание будет уделено *вопросам теории*. Ведущая роль теоретических основ химии заключается в том, что с помощью этих знаний можно объяснить многие научные факты, результаты экспериментов, прогнозировать и моделировать химические явления.

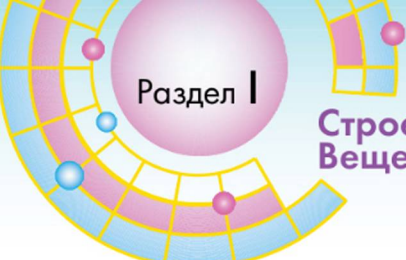
Знания, приобретённые на уроках химии в школе, являются элементом общей культуры образованной личности. Они служат ориентиром безопасного поведения в окружающем нас мире веществ. Без химии не может развиваться ни одна отрасль народного хозяйства, не может обходиться ни один человек. Надеемся, что содержание этой книги поможет вам применять полученные знания на практике (выполнять исследования, разрабатывать и защищать собственные проекты), а возможно, и повлияет на выбор вами будущей профессии.

Старайтесь активно и самостоятельно использовать свои знания из других учебных предметов, а также данные, полученные из средств массовой информации, в том числе из ресурсов глобальной сети Интернет, а также из научной и научно-популярной литературы.

Фундаментальные химические знания особенно важны для тех, кто решил посвятить себя естественным и техническим наукам. Они помогут вам правильно выбрать профессию и продолжить обучение, будут способствовать дальнейшей практической деятельности и образованию.

Желаем вам успехов!

Авторы



Раздел I

Строение вещества. Вещества и их системы

Глава 1. Основные понятия и законы химии. Строение атома

§1

Основные понятия химии. Стехиометрические законы



Что изучает химия?

Что называют атомом, молекулой, химическим элементом?

Каковы основные положения атомно-молекулярного учения и какое значение оно имело для развития химии?

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий мир и законы природы. Из курсов обществознания и физики вам известно, что окружающий нас мир *материален*: он состоит из различных видов материи — веществ и полей, или излучений (солнечная радиация, рентгеновские лучи и др.). Как вы уже знаете, *химия* — *наука о веществах и их превращениях друг в друга*. Основные понятия химии, такие как *химический элемент, атом, молекула, химическое соединение, простое вещество, сложное вещество, химическая реакция*, составляют основу атомно-молекулярного учения. С этими понятиями, а также с некоторыми стехиометрическими законами вы впервые познакомились в 8 классе. Однако по мере изучения вами химии их содержание углублялось и расширялось.

Так, на начальном этапе изучения химии веществом называли то, из чего состоят физические тела.

К веществам относят атомы, молекулы и состоящие из них газы, жидкости и твёрдые субстанции, имеющие не только природное, но и искусственное происхождение. Важной характеристикой вещества и частиц, из которых оно состоит, является масса покоя. Удалённые в космос предметы и вещества, составляющие их, не имеют **веса** (находятся в состоянии невесомости), но имеют ту же самую **массу**, что и на Земле. Долгое время масса служила кри-

терием деления материи на вещества и излучения. Однако в начале XX в. А. Эйнштейн установил, что масса (m) и энергия (E) связаны следующей зависимостью: $E = mc^2$, где c — скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с. Из данного соотношения вытекает, что определённому количеству энергии соответствует определённая масса и наоборот.

Если использовать понятие «материя», то *вещество* можно определить следующим образом.

Вещество — вид однородной материи, которая имеет массу покоя и характеризуется (при определённых условиях) одними и теми же физическими и химическими свойствами.

Согласно атомно-молекулярному учению вещества состоят из атомов и молекул. Мельчайшей частицей всех реальных веществ является **атом**.

Масса атомов чрезвычайно мала. Например, масса атома водорода составляет приблизительно $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, а углерода — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. Использовать такие величины для расчётов неудобно. Поэтому в химии вместо *абсолютных* значений атомных масс традиционно используют *относительные* значения, а в качестве эталона берут $\frac{1}{12}$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Таким образом, $\frac{1}{12}$ часть массы атома углерода является *атомной единицей массы* (а. е. м.). С ней сравнивают абсолютные значения масс других атомов.

Отношение абсолютной массы атома к атомной единице массы называют *относительной атомной массой* (A_r).

$$A_r(\text{X}) = \frac{m_a(\text{X})}{\frac{1}{12} m_a(\text{C})} = \frac{m_a(\text{X})}{1 \text{ а. е. м.}}$$

Относительная атомная масса — безразмерная физическая величина.

Многие вещества образованы молекулами, состоящими из атомов. Молекулы сохраняются в ходе физических явлений и разрушаются в химических явлениях.

Молекула — это наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства.

Атомы, соединяясь между собой, образуют не только молекулы, но и другие сложные частицы — ионы, радикалы, кристаллы. Атомы, молекулы и кристаллы — основные химические формы организации вещества.

Одной из важных характеристик молекулы является *относительная молекулярная масса* (M_r). Она численно равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы.



Джон Дальтон
(1766–1844)

Представление о *дискретности* вещества (то есть о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц) возникло ещё в Древней Греции. Однако оно оформилось в научно обоснованное учение лишь в XVIII–XIX вв., когда в физике и химии появились количественные методы исследования. Основы атомно-молекулярного учения, изложенные М.В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии», позднее были дополнены другими учёными (Дж. Дальтоном, С. Канниццаро и др.).

Представления об атомах и молекулах обобщены в следующих положениях *атомно-молекулярного учения*.

Основные положения атомно-молекулярного учения

1. Все вещества состоят из мельчайших частиц: атомов, ионов, молекул.
2. Многие вещества состоят из молекул (твёрдые вещества с молекулярной кристаллической решёткой, а также вещества, находящиеся в газообразном и парообразном состоянии). Молекулы различных веществ отличаются друг от друга массой, размерами, составом, строением и химическими свойствами.
3. Молекулы состоят из атомов. Молекулы, состоящие из одинаковых атомов, образуют простые вещества, а из разных атомов — сложные вещества.
4. Атомы — химически неделимые частицы. Совокупность атомов одного вида называют химическим элементом.
5. Атомы, ионы, молекулы находятся в непрерывном движении.

С точки зрения электронной теории строения *атом* — это сложная система, состоящая из протонов и нейтронов, заключённых в ядре, а также электронов, находящихся вне ядра.

Число протонов (единичный положительный заряд) в атоме равно числу электронов (единичный отрицательный заряд), поэтому атом электронейтрален (табл. 1).

Протоны и нейтроны называют *нуклонами* (от лат. *nucleus* — «ядро»).

Таблица 1. Характеристика элементарных частиц

Элементарная частица	Заряд, Кл	Условный заряд	Масса, кг	Масса, а. е. м.	Расположение в атоме
Протон (1_1p)	$1,6 \cdot 10^{-19}$ (положительный)	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007	В ядре
Нейтрон (1_0n)	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,009	В ядре
Электрон (\bar{e})	$1,6 \cdot 10^{-19}$ (отрицательный)	-1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$\approx \frac{1}{1840}$	В электронной оболочке

Число протонов соответствует заряду ядра атома (Z) и порядковому номеру химического элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов определяет **массовое число** (A) — массу ядра, выраженную в а. е. м. (только в этом случае общее количество протонов и нейтронов численно равно их общей массе).

На самом деле масса ядра атома всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, образующих ядро. Разность между этими величинами называется **дефектом массы**.

Например, сумма масс протонов и нейтронов ядра атома гелия составляет приблизительно 4,032 а. е. м., а масса ядра его атома равна 4,002 а. е. м. В этом случае дефект массы составляет 0,030 а. е. м. Дефект массы характеризует устойчивость атомных ядер и энергию связи протонов и нейтронов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из свободных протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна (см. с. 5).

В ядре сконцентрирована основная масса атома (электрон приблизительно в 1840 раз легче протона или нейтрона, поэтому при расчётах величину массы электронов не учитывают).

Электроны определяют качественную характеристику атома — его реакционную способность (способность образовывать химические связи).

Важнейшим химическим понятием является «химический элемент». На основании электронной теории можно уточнить его определение.



Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Вы помните, что заряд ядра атома совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Атомы с одинаковым зарядом ядра могут иметь разное число нейтронов, то есть разную массу (и следовательно, массовые числа). Разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массы (и массовые числа), называют **изотопами**.

Совокупность атомов с определёнными значениями заряда ядра (Z) и массового числа (A) называется **нуклидом**. Для обозначения нуклида используют название элемента, к которому через дефис присоединяют значение массового числа (например, кислород-16, уран-235 и т. д.), или символ химического элемента, рядом с которым вверху слева указано массовое число: ^{16}O , ^{235}U . При обозначении изотопа порядковый номер элемента записывают внизу слева от символа элемента, а массовое число — вверху слева, например: $^{16}_8\text{O}$.

Как правило, каждый химический элемент существует в виде нескольких изотопов. С учётом распространённости изотопов химического элемента в земной коре вычисляется его *относительная атомная масса* — это средняя величина массовых чисел его природных изотопов. Например, природный хлор на 75,53 % состоит из изотопа ^{35}Cl и на 24,47 % — из изотопа ^{37}Cl , в результате средняя относительная атомная масса элемента хлор равна 35,453.

Атомы химических элементов могут существовать *в свободном виде* как одиночные атомы (например, благородные газы) или *в связанном виде* — в составе простых и сложных веществ.



Простые вещества — это вещества, образованные атомами одного химического элемента.

Например, вещество сера состоит из атомов серы.

Химический элемент и простое вещество — разные понятия. Например, два разных вещества кислород O_2 и озон O_3 образованы атомами одного химического элемента — кислорода.



Сложные вещества (химические соединения) — это вещества, образованные атомами нескольких элементов, связанных друг с другом в определённом соотношении.

Например, молекулы аммиака NH_3 образованы атомами азота и водорода.

Задание. Какие из перечисленных веществ являются простыми, а какие — сложными: железо, хлороводород, азот, кислород, озон,

вода, серная кислота, фенол, хлорид натрия, гелий? Запишите их формулы. Какие из перечисленных веществ являются химическими соединениями и какие — смесями: воздух, мел; мрамор, водяной пар; морская вода, почва?

Каждому простому и сложному веществу присущи такие важнейшие *характеристики*, как состав, строение и свойства (физические и химические). Состав простых и сложных веществ выражают *химической формулой*. Каждая формула несёт в себе информацию о веществе.

Количество вещества характеризуется числом структурных частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, условных частиц), содержащихся в системе. В международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят *моль*.

Моль — это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг (в 12 г) углерода ^{12}C .

Масса одного атома углерода — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. Если разделить 0,012 кг на массу атома углерода, то в соответствии с указанным определением можно найти число структурных единиц в одном моле *любого* вещества:

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

N_A — это физическая величина, называемая *постоянной Авогадро* (размерность — моль^{-1}). Она показывает число структурных единиц в одном моле любого вещества.

Количество вещества определяется формулой:

$$n(\text{X}) = \frac{N(\text{X})}{N_A}$$

где $n(\text{X})$ — количество вещества X (моль); $N(\text{X})$ — число частиц вещества X; N_A — постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Поскольку масса структурных единиц (атомов, молекул и др.), образующих разнообразные вещества, может быть различной, то даже при одинаковом числе структурных единиц 1 моль этих веществ также имеет *разную массу*.

Молярная масса вещества (M) — это величина, выражающая отношение массы вещества к количеству вещества. Молярная масса вычисляется по формуле:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

где $m(X)$ — масса вещества X (г, кг); $n(X)$ — количество вещества X (моль).

Единица измерения молярной массы — г/моль. Молярная масса вещества, состоящего из молекул, численно равна его *относительной молекулярной массе*; состоящего из атомов, — *относительной атомной массе*; из других частиц — *формульной массе*.

Свойства веществ — это характерные признаки (качества) вещества, проявляющиеся главным образом при его изменениях, а также позволяющие отличать одни вещества от других.

К *физическим свойствам* веществ относят значения температуры плавления и кипения, плотность, цвет, летучесть, растворимость, запах и др.

Химические свойства — это способность вещества участвовать в химических превращениях.

Химическая реакция — это превращение одних веществ в другие¹. Химические свойства веществ проявляются в химических реакциях и определяются способностью их атомов отдавать, присоединять и перераспределять электроны, поэтому зависят от строения электронных оболочек (прежде всего внешних и предвнешних).

Сущность химической реакции принято выражать в форме *уравнения химической реакции*. Химическое уравнение можно рассматривать как *модель химического процесса*, которая обобщает в себе информацию об этом явлении. Для исследования свойств веществ проводят химические опыты.



1. Нагревание стекла в пламени спиртовки. Поднесите стеклянную трубку длиной около 30 см к горящей спиртовке и нагрейте её в центре. Что наблюдаете?

2. Действие соляной кислоты на мел или мрамор. Поместите в пробирку 2–3 кусочка мрамора и добавьте несколько капель 10%-го раствора соляной кислоты. Что наблюдаете?



Какие из наблюдаемых процессов являются физическими, а какие — химическими?

Закон — это выражение существенных связей и отношений предметов и явлений объективного мира. Поэтому научные законы, в том числе законы химии, являются *инструментом изучения природы*. Главная функция закона — прогностическая.

¹ Особые случаи — ядерные реакции, в ходе которых одни элементы превращаются в другие.

Между атомами элементов в составе вещества, а также между веществами, вступающими в химическую реакцию (реагентами), и веществами, образующимися в результате реакции (продуктами реакции), существуют строгие количественные соотношения. Эти соотношения подчиняются четырём важнейшим *стехиометрическим законам*. Стехиометрия — раздел химии, изучающий количественный состав веществ и количественные изменения веществ в химических реакциях. Вспомним содержание и формулировки законов.

I. Закон постоянства состава (Ж. Пруст) — качественный и количественный состав индивидуального химического соединения строго постоянен и не зависит от способа его получения.

II. Закон сохранения массы вещества (М.В. Ломоносов, А. Лавуазье) — масса всех веществ, вступающих в реакцию, равна массе всех веществ, образующихся в результате реакции.

III. Закон объёмных отношений газов (Ж. Гей-Люссак) — объёмы вступающих в реакцию газов и образующихся газообразных продуктов относятся друг к другу как небольшие целые числа.

IV. Закон Авогадро — в равных объёмах газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул. Это одно из важных основных положений химии, объясняющих количественные отношения между взаимодействующими газами. Для расчётов применяю *следствия* из закона. Перечислим их.



Антуан Лавуазье
(1743–1794)



Амедео Авогадро
(1776–1856)

Следствия из закона Авогадро

1. Один моль разных газов при одинаковых условиях занимает один и тот же объём. При нормальных условиях (0 °C, 101,3 кПа) он составляет приблизительно 22,4 л.
2. Отношение объёмов реагирующих веществ, измеренных при одинаковых условиях, равно отношению стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.
3. При одинаковых температуре и давлении отношение плотностей газов равно отношению их молярных масс:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Отношение $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ называют *относительной плотностью* газа (1) по газу (2) и обозначают D :

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

Если известна плотность газа (1) по водороду (D_{H_2}), то можно определить его молярную массу:

$$M_1 = D_{H_2} \cdot M(H_2) = 2D_{H_2}$$

Если известна плотность газа по воздуху $D_{\text{возд}}$, то можно определить его молекулярную массу:

$$M_1 = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = 29D_{\text{возд}}$$

так как средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль.

Рассмотренные законы являются *эмпирическими* – выведенными непосредственно из опытов. Помимо этих законов, существуют также *теоретические фундаментальные законы* (периодический закон, закон сохранения массы и энергии и др.).

Задание. Приведите примеры опытов и методов, которые обеспечивают вывод важнейших стехиометрических законов и помогают раскрыть их суть.

Алгоритм раскрытия содержания закона

Действие	Примеры
1. Формулировка и смысл закона	
2. Математическое или графическое выражение закона	
3. Связи и отношения между явлениями или величинами, подчиняющиеся закону	
4. Опыты и факты, подтверждающие справедливость закона	
5. Границы применения закона	
6. Следствия и функции закона	
7. Теоретическое значение и практическое применение закона	

Развитие химии даёт новые факты, углубляющие наши знания о законах, об их функциях и границах их применения. Например, по мере накопления знаний о составе и строении веществ было выяснено, что **закон постоянства состава**, открытый Ж. Прустом в 1797 г., применим только к молекулярным веществам.

Вещества, состоящие из молекул, одновременно состоят и из определённого количества атомов, имеющих постоянную массу, поэтому состав этих веществ постоянен. Вещества, имеющие немолекулярное строение (ионные соединения, вещества с атомной или металлической кристаллической решёткой, бертоллиды и др.), этому закону не подчиняются.



Жозеф Пруст
(1754–1826)

Стехиометрические законы применимы для изучения многих химических объектов, их используют для составления химических формул и уравнений реакций. Они позволяют проверять правильность проведения химического опыта, находить количественные характеристики реагентов и продуктов реакции, решать химические задачи.

Основные понятия

Вещество • Атом • Молекула • Массовое число • Химический элемент • Изотопы • Нуклид • Простые вещества • Сложные вещества • Моль • Постоянная Авогадро • Молярная масса • Свойства веществ • Химическая реакция

Вопросы и задания

1. Определите, в каких высказываниях железо, азот и кислород упомянуты как простые вещества, а в каких — как химические элементы: а) нитрат железа (III) образован железом, азотом и кислородом; б) азот и кислород — газы без цвета, запаха и вкуса; в) рыбы дышат кислородом, растворённым в воде; г) железо входит в состав гемоглобина.
2. Рассчитайте относительную молекулярную массу, молярную массу и массу молекулы: а) кислорода; б) азота.
3. В порции органического вещества массой 1,0 г содержится $6,02 \cdot 10^{21}$ молекул. Чему равна относительная молекулярная масса этого вещества? О каком веществе может идти речь? Запишите молекулярную формулу этого вещества.
4. При сжигании 12 г органического соединения образовалось 14,4 г воды и оксид углерода (IV), при пропускании которого через раствор гидроксида кальция образовалось 60 г осадка.

Определите молекулярную формулу исходного соединения, если относительная плотность его паров по воздуху равна 2,07.

5. При н. у. плотность смеси, состоящей из азота и кислорода, составляет 1,35 г/л. Определите объёмные доли газов в смеси.

6. Жизнь выдающегося учёного А.Л. Лавуазье трагически оборвалась на 51-м году жизни, когда в 1794 г. он был казнён по решению трибунала во время Великой французской революции. Используя дополнительную литературу и электронные ресурсы, обсудите в классе следующие вопросы:

- Насколько справедливым был приговор?
- Какой вклад внёс этот учёный в развитие химии?
- Если бы вы присутствовали на заседании трибунала, что вы ответили бы, когда его председатель сказал: «Республика не нуждается в учёных»?
- Почему при оценке личности А. Лавуазье мнения могут быть противоречивыми?

§2

Основные сведения о строении атома



Что такое атом?

Каковы состав и строение атома?

От каких факторов зависит способность атома образовывать химические связи? Приведите примеры.

Опишите состояние электронов в атоме и дайте определение атомной орбитали.

Атом — наименьшая частица простых и сложных веществ, которая в процессе химических превращений не разрушается, а *сохраняется*. Чтобы понять строение веществ и объяснить механизмы и закономерности протекания химических реакций, учёными была создана научная теория строения атома.

Задание. Вспомните, что вам известно об атоме из курсов неорганической и органической химии, физики и других источников, охарактеризуйте понятие «атом» с позиций электронной теории.

Атом — это сложная система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра, образованного протонами и нейтронами, и электронной оболочки — электронов, расположенных в околоядерном пространстве.

В настоящее время наряду с понятием «атом» химики широко используют обобщённое понятие — *атомная частица*. Атомной частицей является изолированный атом и его производные — атомный радикал, атомный ион, атомный ион-радикал. Они образуются вследствие ионизации или возбуждения атома и способны к самостоятельному существованию (табл. 2).

Таблица 2. Примеры атомных частиц

Атомные частицы	Атом	Радикал	Ион	Ион-радикал
Символы	He, Ar, Ca, Ba	H•, Cl•, Na•	Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , S ²⁻	Fe ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺

Важно отметить, что электрон имеет *двойственную природу*: он одновременно проявляет свойства и частицы, и волны, то есть ему свойственен *дуализм*. Как частица электрон имеет массу и заряд. О волновой природе свидетельствует способность электронов к дифракции и интерференции.

Таким образом, электрон обладает двойственной природой (дуализмом) и может быть представлен как *электронное облако*, не имеющее резко очерченных границ. Возможность нахождения электрона в разных частях околоядерного пространства неодинакова, поэтому в электронном облаке имеются области наиболее вероятного нахождения электрона (см. учебник химии для 8 класса, § 40).



Атомная орбиталь — это пространство вокруг ядра, в котором вероятность пребывания электрона наиболее высока.

Существует несколько различных форм атомных орбиталей (АО). Конфигурации и расположение атомных орбиталей изображены на рисунке 1.

Важнейшей характеристикой электрона является его *энергия*. Величина энергии электрона зависит от степени его удалённости от ядра атома.

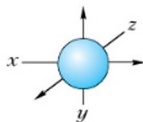
Согласно теории немецкого физика М. Планка атомы излучают энергию прерывисто — *квантами* — мельчайшими (далее не делимыми) порциями.

Величины таких квантов связаны с частотой электромагнитных колебаний (световых волн) соотношением $E = h \cdot \nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота колебаний, E — энергия кванта. Это соотношение, являющееся математическим выражением одного из фундаментальных законов природы, сыграло важнейшую роль в развитии учения о строении атома и вещества.

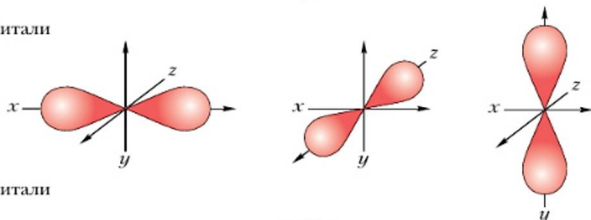
Французский учёный Луи де Бройль вывел уравнение: $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$, где

λ — длина волны, h — постоянная Планка, m — масса электрона, v — скорость движения электрона. Уравнение характеризует электрон как волну. Следствием этого свойства является **квантованность** (дискретность) энергетического состояния электрона.

s-Орбитали



p-Орбитали



d-Орбитали

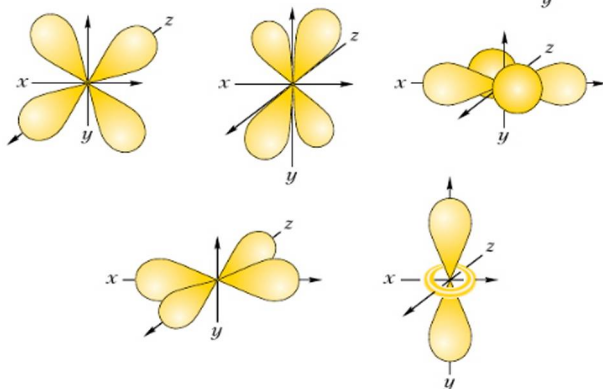


Рис. 1. Формы *s*-, *p*- и *d*-электронных орбиталей и их возможное положение в пространстве

Таким образом, энергия электрона в атоме — величина квантованная, изменяется дискретно. Поэтому для описания энергетических состояний электрона можно использовать показатели, которые изменяются прерывисто,

а не непрерывно. Это так называемые **квантовые числа**. Их четыре. Для каждого электрона характерно своё сочетание значений квантовых чисел.

Главное квантовое число (n) характеризует нахождение электрона на определённом энергетическом уровне и, следовательно, степень его удаления от ядра.

Величина n может принимать любые целочисленные значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3 \dots \infty$). Электроны, обладающие приблизительно одинаковой энергией, образуют энергетический уровень, обозначаемый цифрами 1, 2, 3, 4... (или буквами – K, L, M, N...). На первом, самом близком к ядру, энергетическом уровне (K) энергия электронов минимальна. Чем дальше электроны от ядра, чем больше номер уровня, на котором они находятся, тем большей энергией они обладают:

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots E_n$$

Побочное (орбитальное) квантовое число (l) показывает, на каком энергетическом подуровне находится электрон. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$ ($l = 0, 1 \dots n - 1$), где n – главное квантовое число. Число l определяет форму атомной орбитали независимо от того, на каком энергетическом уровне находится электрон (то есть независимо от значения главного квантового числа этого электрона).

Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. Например, сферическая орбиталь (s -орбиталь) образована электроном, для которого побочное квантовое число принимает значение $l = 0$. Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (p -орбиталь). Ещё более сложную форму имеют орбитали при $l = 2, 3$ и 4 (d -, f - и g -орбитали).

Магнитное квантовое число (m_l) определяет положение атомной орбитали в пространстве.

Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом: оно принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0, то есть каждому значению l соответствует $(2l + 1)$ значений магнитного квантового числа. Например, для $l = 1$ (это электрон, находящийся на p -орбитали) магнитное квантовое число может принимать три значения: $-1, 0$ и $+1$. Поэтому гантелеобразная p -орбиталь может занимать три положения в пространстве относительно вектора магнитного или электрического поля (см. рис. 1 и табл. 3).

Таблица 3. Заполнение электронами орбиталей двух энергетических уровней

Основной энергетический уровень, n	Максимальное число электронов, $2n^2$	Символы орбиталей	
		$l = 0$	$l = 1$
1	2	1s	–
2	8	2s	$2p_x, 2p_y, 2p_z$

Спиновое квантовое число, спин (m_s), характеризует собственный момент количества движения электрона (не связанный с движением вокруг ядра). Спиновое квантовое число принимает лишь два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Для двух электронов, находящихся на s -подуровне четвёртого энергетического уровня, наборы всех четырёх квантовых чисел выглядят так:

$$1) n = 4; \quad l = 0; \quad m_l = 0; \quad m_s = +\frac{1}{2};$$

$$2) n = 4; \quad l = 0; \quad m_l = 0; \quad m_s = -\frac{1}{2}.$$

Распределение электронов по АО, называемое **электронной конфигурацией атомов**, происходит в соответствии с определёнными правилами их заполнения.

Правила заполнения электронами АО

1. *Принцип наименьшей энергии*: в первую очередь электронами заполняются АО с наименьшей энергией. Порядок их заполнения в нейтральных атомах по возрастанию энергии следующий:

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

Этот принцип выражает общее термодинамическое требование к устойчивости системы: максимуму устойчивости системы соответствует минимум её энергии. В состоянии максимальной устойчивости атомной системы связь электронов с ядром наиболее прочная, и чем ближе к ядру находится электрон, тем прочнее его связь с ним.

2. *Принцип Паули, или принцип запрета*: на одной АО может находиться не более двух электронов, имеющих противоположные значения спинов.

Отсюда следует, что на s -подуровне (одна s -орбиталь) может находиться не больше двух электронов, на p -подуровне (три p -орбитали) — не больше шести, на d -подуровне (пять d -орбиталей) — не больше десяти, а на f -подуровне (семь f -орбиталей) — не больше четырнадцати.

3. *Правило Хунда*: при наличии нескольких орбиталей с одинаковой или близкой энергией электроны с параллельными спинами сначала занимают по одному каждую орбиталь (это связано с тем, что образование в ней электронной пары невыгодно из-за сильного взаимного отталкивания электронов).

Лишь по мере заполнения всех орбиталей данного подуровня происходит их уплотнение электронами с противоположными спинами.

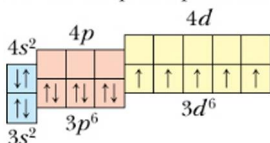
4. **Правило Клечковского:** последовательность заполнения АО зависит от значений главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, а энергия электрона возрастает по мере увеличения этих двух квантовых чисел. В периодической последовательности от одного элемента к другому электроны размещаются на орбиталях, расположенных в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$). При одинаковых значениях этой суммы энергия электрона тем выше, чем больше значение главного квантового числа n . Поэтому первой заполняется АО с меньшим значением главного квантового числа n , а затем заполнение происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.

Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней можно представить следующим образом:

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 5d^1, 4f^{14}, 5d^{2-10}, 6p^6, 7s^2, 6d^1, 5f^{14}, 6d^{2-10}$

Для графического описания электронной конфигурации используют особые *схемы* — квантовые ячейки. Квантовая ячейка обозначает атомную орбиталь, а стрелка — электрон. Например, электронную конфигурацию валентного слоя атома железа можно представить следующим образом:

Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$



Основные понятия

Атом • Атомная орбиталь • Квантовые числа • Электронная конфигурация атома • Правила заполнения электронами атомных орбиталей

Вопросы и задания

1. Назовите элемент, в атоме которого содержится 25 электронов. Запишите его электронную конфигурацию.
2. Какие значения принимают квантовые числа для каждого из электронов $3p$ -подуровня?

- 3. Чему равны все квантовые числа для двух электронов, которые находятся на 4s-подуровне?
- ★ 4. Сравните планетарную модель атома (модель Резерфорда — Бора) и современную модель. Установите сходство и различия. Результат сравнения представьте в виде таблицы.
- ★ 5. Выдающийся физик В. Гейзенберг писал: «Каждое слово или понятие, каким бы оно ни казалось, может найти лишь ограниченное применение».
- Подумайте, какими примерами из изученного вами материала о строении атома можно было бы иллюстрировать это высказывание. Обсудите это в классе.

§3

Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева в свете электронной теории

- ❓ В какой форме периодический закон был сформулирован Д.И. Менделеевым? Какова его современная формулировка? В чём их различие?
- Какова взаимосвязь периодического закона и периодической системы химических элементов?
- Какие сведения о химическом элементе можно получить из периодической системы?

Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева являются научной основой современной химии, позволившей обобщить все накопленные знания о химических элементах и веществах. Такие понятия, как *периодический закон*, *периодическая система* и *периодическая таблица*, тесно взаимосвязаны, но между этими понятиями существует заметное различие.

Периодическая система — это упорядоченное множество химических элементов. Это естественная классификация элементов, являющаяся конкретным выражением *периодического закона*. Сущность периодической системы заключена во взаимосвязи её структуры с электронным строением атомов.

Периодические таблицы — это различные графические формы выражения периодической системы. Все таблицы, каждая из которых отражает идею периодичности, можно объединить в несколько групп, разных по структуре и логике размещения в них химических элементов.

Многие известные учёные, сделавшие вклад в развитие теории строения атома и представлений о периодическом законе, предлагали свои варианты таблиц, отражающих их взгляды на структуру периодической системы. Нет точных данных обо всех когда-либо опубликованных графических вариантах этой фундаментальной закономерности, но ориентировочное их количество — не менее 500. Наиболее распространены следующие формы периодических таблиц: короткопериодная (наиболее часто встречающаяся), длиннопериодная, лестничная, радиально-круговая, спиралевидная и др. (рис. 2).

		1 2				1s
		H	He			
		3	4			2s
		Li	Be			
5	6	7	8	9	10	2p
B	C	N	O	F	Ne	
		11	12			3s
		Na	Mg			
13	14	15	16	17	18	3p
Al	Si	P	S	Cl	Ar	
		19	20			4s
		K	Ca			
21	22	23	24	25	26	3d
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	
		31	32	33	34	4p
		Ga	Ge	As	Se	
		37	38			5s
		Rb	Sr			
39	40	41	42	43	44	4d
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	
		49	50	51	52	5p
		In	Sn	Sb	Te	
		55	56			6s
		Cs	Ba			
57	58	59	60	61	62	4f
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	
		71	72	73	74	5d
		Lu	Hf	Ta	W	
		81	82	83	84	6p
		Tl	Pb	Bi	Po	
		87	88			7s
		Fr	Ra			
89	90	91	92	93	94	5f
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	
		103	104	105	106	6d
		Lr	Rf	Sg	Bh	
		113	114	115	116	7p
		119	120			8s

Рис. 2. Форма представления периодической системы в виде пирамиды

С момента открытия Д.И. Менделеевым периодического закона наука сделала большой шаг вперёд.

Научные сведения о строении ядра атома и его электронной оболочки позволили рассматривать периодическую систему химических элементов Д.И. Менделеева с позиций физики. Благодаря данным, обобщённым и систематизированным электронной теорией, формулировка периодического закона была усовершенствована. Приводим современную формулировку периодического закона.

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

Если периодический закон отразил глубокую внутреннюю связь между элементами, то теория строения атома позволила раскрыть его *физический смысл*.

- Главным признаком и основной количественной характеристикой химического элемента, определяющей его индивидуальность, является *заряд ядра (Z)*. Заряд ядра численно равен числу протонов в ядре и *порядковому номеру элемента* в периодической системе.

- *Порядковый номер* является важнейшей характеристикой элемента, определяющей его место в периодической системе.

- *Относительные атомные массы* элементов, приведённые в периодической таблице, представляют собой усреднённые значения относительных атомных масс изотопов этих элементов, составляющих природную смесь.

- Атом электронейтрален, поэтому *общее число электронов* в атоме равно числу протонов в ядре — *порядковому номеру элемента*.

- Электроны располагаются вне ядра атома на разных *энергетических уровнях*.

- Число энергетических уровней, на которых располагаются электроны в невозбуждённом атоме, определяется *номером периода*.

- Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем дальше от ядра находятся внешние энергетические уровни.

По мере возрастания зарядов ядер атомов химических элементов периодические повторяются сходные типы конфигураций внешних электронных оболочек и определяемые ими основные особенности химических свойств элементов. В этом состоит *физический смысл* периодического закона.

Структура периодической системы отражает периодические закономерности изменения электронных конфигураций атомов элементов. Периодическая система состоит из горизонтальных рядов (периодов) и вертикальных рядов (групп), в которых элементы расположены в порядке увеличения зарядов ядер их атомов.

Период — это горизонтальный ряд элементов, расположенных по возрастанию зарядов ядер атомов, в котором закономерно изменяются свойства элементов от типично металлических к типично неметаллическим и далее к благородным газам.

Периоды подразделяются на *малые* и *большие*. Внутри каждого периода происходит постепенное уменьшение металлических свойств и одновременно рост неметаллических свойств (увеличение сродства к электрону). Эти изменения происходят крупными скачками в малых периодах и меньшими скачками — в больших. Например, в четвёртом периоде ослабление металлических свойств происходит лишь у первых семи элементов (от К до Мн), затем идёт усиление металлических свойств (от Fe до Cu), после чего вновь происходит их ослабление и усиливаются неметаллические свойства. Подобная закономерность наблюдается во всех больших периодах.

Группа — это вертикальный ряд, объединяющий элементы с одинаковой степенью окисления в высших оксидах и сходными свойствами.

В пределах одной группы выделяют *главную* и *побочную* подгруппы (А- и В-группы). Подгруппы включают элементы малых периодов и сходные с ними по свойствам элементы больших периодов. Свойства атомов элементов групп А и В с увеличением зарядов ядер изменяются закономерно, но имеют определённые различия (отличаются по своим химическим свойствам).

Периодические изменения и периодичность свойств означают повторение электронных конфигураций атомов, физических и химических свойств элементов и их соединений через правильные интервалы. Например, щелочные металлы, галогены и благородные газы располагаются в таблице через каждые 8 или 18 элементов.

Кроме перечисленных выше атомных характеристик элементов, в периодах и группах периодической системы закономерно изменяются следующие важные параметры.

Радиус атома ($r_{\text{ат}}$) — показатель, который позволяет оценивать приблизительное расстояние между атомами в веществе.

Энергия ионизации (I) — энергия, необходимая для превращения 1 моль атомов в газовой фазе в 1 моль катионов в газовой фазе.


Сродство к электрону ($E_{\text{ср}}$) характеризует способность атома образовывать отрицательно заряженные ионы.

Электроотрицательность (χ) — условная величина, отражающая способность атома в составе химического соединения смещать к себе электроны.

Задание. Проследите, как происходит изменение перечисленных характеристик атома в периодической системе (табл. 4).

Таблица 4. Изменение свойств элементов по периодам и главным подгруппам

Свойство	Период	Главная подгруппа
Радиус атома	Уменьшается, так как количество энергетических уровней одно и то же	Увеличивается, так как возрастает количество энергетических уровней
Электроотрицательность	Увеличивается	Уменьшается
Металлические свойства	Ослабевают, так как увеличивается число валентных электронов на внешнем (предвнешнем для <i>d</i> -элементов) энергетическом уровне	Усиливаются, так как число валентных электронов постоянно, но увеличивается радиус атома, а связь валентных электронов с ядром ослабевает
Неметаллические свойства	Усиливаются	Ослабевают
Валентность по отношению к водороду	I–II–III–IV–III–II–I	Постоянная
Валентность по отношению к кислороду	Возрастает с I по VII	Постоянная

 Как наиболее полно и последовательно охарактеризовать элемент по его положению в периодической системе?

Алгоритм характеристики химического элемента

Действие	Примеры
1	2
1. Анализ положения элемента в периодической системе (порядковый номер, период, группа, подгруппа, металл или неметалл)	

1	2
2. Схема строения атома (заряд ядра; число протонов, нейтронов, электронов; число энергетических уровней; число электронов на внешнем уровне)	
3. Электронная конфигурация атома	
4. Валентные возможности, степени окисления	
5. Простое вещество (формула, тип связи, электронная схема образования — для вещества молекулярного строения)	
6. Высший оксид (формула, тип связи, агрегатное состояние, тип кристаллической решётки для твёрдых веществ, химические свойства)	
7. Высший гидроксид (формула, агрегатное состояние, характер)	
8. Водородное соединение (формула, схема строения, тип химической связи)	

В заключение отметим, в чём состоит **значение периодического закона**.

- Периодический закон отражает взаимосвязь всех химических элементов.
- Периодический закон носит *прогностический характер*, так как позволяет предсказывать новые элементы, новые соединения и их свойства.
- Периодический закон имеет философское значение, поскольку согласуется с общими законами природы, играет важную роль в формировании научного мировоззрения человека.

Основные понятия

Периодическая система • Периодическая таблица • Периодический закон • Период • Группа

Вопросы и задания

1. Электронная конфигурация атома элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Определите, какой это элемент, укажите номера периода и группы, в которых он находится, и его высшую степень окисления.
2. У каких элементов внешние электронные уровни можно представить следующими электронными формулами: $2s^2 2p^1$, $4s^2 4p^6$, $3s^1$, $3s^2 3p^1$, $5s^2 5p^3$? Напишите названия, символы и порядковые номера этих элементов. К какому семейству относится каждый из этих элементов?

- ▲ 3. Расположите элементы цезий, барий, германий, стронций и кальций в порядке возрастания их металлических свойств.
- 4. В атоме какого элемента имеется три электрона, для каждого из которых $n = 3$ и $l = 1$? Чему равно значение m_l для каждого из этих электронов? На каких орбиталях располагаются эти электроны?
- 5. Как и почему изменяется энергия ионизации атомов элементов в ряду: а) Na, Mg, Al; б) Mg, Sr, Ba?
- 6. Что называется сродством к электрону? Как изменяется сродство к электрону в следующих рядах элементов: а) O, S, Se; б) F, O, N?
- 7. Относительная электроотрицательность хлора равна 3,0, а серы — 2,5. К какому атому будут смещаться электроны при образовании соединения SCl_2 ? Каковы степени окисления серы и хлора в этом соединении?

§4

Общая характеристика s -, p -, d - и f -элементов. Положение металлических и неметаллических элементов в периодической системе



Что собой представляет электронная структура атома и как она зависит от положения элемента в периодической системе?

Как заполняются электронами электронные оболочки атомов элементов малых и больших периодов?

Каковы закономерности изменения свойств элементов и их соединений в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева?

Вы уже хорошо знакомы со строением атомов и атомных орбиталей, а также с правилами их заполнения электронами. В зависимости от последовательности заполнения электронами разных подуровней в атоме, прежде всего тех, которые заполняются последними, даётся классификация элементов — деление на s -, p -, d - и f -элементы. На форзаце учебника размещена таблица, где блоки s -, p -, d - и f -элементов выделены разными цветами.

1. Семейство s -элементов — это элементы, в атомах которых последним заполняется s -подуровень. Так как на этом подуровне может быть не более двух электронов, то каждый период периодической системы начинается двумя s -элементами. Семейство включает две подгруппы s -элементов — IA- и IА-группы. К s -элементам также относят водород и гелий.

Элементы IA-группы (кроме водорода) называют щелочными металлами, так как их гидроксиды (MeOH) являются щелочами. **Элементы IА-группы** — это бериллий, магний и четыре щёлочноземельных металла:

кальций, стронций, барий и радий. В результате реакции щёлочноземельных металлов с водой образуются щёлочи.

Простые вещества, образованные элементами IA- и IIA-групп, проявляют ярко выраженные восстановительные свойства и высокую химическую активность. В сложных веществах эти элементы имеют степень окисления, равную +1 (IA-группа) или +2 (IIA-группа). У катионов *s*-элементов устойчивые электронные оболочки типа оболочек соответствующих благородных газов. Ионы *s*-элементов устойчивы к действию окислителей и восстановителей, т. е. окислительно-восстановительные реакции для них не характерны.

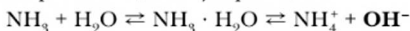
2. Семейство *p*-элементов — это элементы, в атомах которых последним заполняется *p*-подуровень внешнего электронного уровня. На этом подуровне имеется три атомные орбитали, на которых может быть не более шести электронов. Поэтому к *p*-элементам относят последние шесть элементов каждого периода. Это семейство образуют элементы IIIA–VIIIA-групп периодической системы (всего — 30 *p*-элементов).

Пятнадцать *p*-элементов — *типичные неметаллы*. Они занимают в таблице Д.И. Менделеева верхний правый угол, образуя треугольник, вершиной которого является фтор, а основанием — линия, проходящая от бора к астату. Десять других *p*-элементов — *типичные металлы*. По свойствам к ним близки элементы Al, Ga, In, Ge, Pb, As, Sb, Sn.

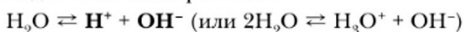
Задание. Выпишите символы *p*-элементов, являющихся металлами, и приведите примеры, доказывающие наличие у них металлических свойств. Выявите периодические закономерности изменения свойств *p*-элементов.

Проблема. Что можно сказать о кислотно-основном характере водородных соединений *p*-элементов в водных растворах? Приведите примеры.

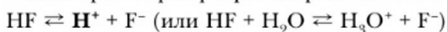
Атомы *p*-элементов второго периода (C, N, O, F) образуют следующие водородные соединения: CH₄, NH₃, H₂O, HF. Метан не вступает в кислотно-основные взаимодействия. Аммиак, благодаря наличию неподелённой электронной пары на атоме азота, проявляет основные свойства. Его водный раствор имеет щелочную реакцию:



Вода является амфолитом:



Водные растворы фтороводорода имеют кислую реакцию:



Фтороводородная кислота является слабой.

Ионы некоторых *p*-элементов (Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, F⁻, Cl⁻ и др.) обладают способностью к комплексообразованию, например Na₃[Al(OH)₆], K₂[Sn(OH)₆], или входят в состав лигандов: K₃[FeF₆] и др. (О комплексных соединениях см. в § 7.)

3. Семейство *d*-элементов образовано элементами побочных подгрупп. У *d*-элементов валентными являются девять орбиталей: одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять $(n - 1)$ *d*-орбиталей. На *d*-подуровне находится пять орбиталей и соответственно не более десяти электронов, поэтому в каждом большом периоде располагается по десять *d*-элементов.

Особенностью *d*-элементов является то, что в их атомах происходит заполнение электронами (от одного до десяти) *d*-подуровня предвнешнего $(n - 1)$ уровня. На *s*-подуровне внешнего (*n*) уровня располагаются один (у Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag, Au) или два электрона. У Pd отсутствие электронов на этом подуровне обусловлено «провалом» электронов с внешнего уровня.

В периодической системе в настоящее время насчитывается 35 *d*-элементов. Все они – металлы. Для многих из них характерна переменная валентность, что обусловлено наличием свободных валентных *d*-орбиталей и возможностью перехода на них электронов с *s*- и *p*-орбиталей.

В большинстве случаев *d*-элементы проявляют различную степень окисления. Максимальная степень окисления элемента, как правило, совпадает с номером группы. Оксиды и гидроксиды *d*-элементов в зависимости от степени окисления обладают основными или кислотными свойствами, а в промежуточной степени окисления – амфотерными свойствами. Например, элемент хром образует следующие оксиды:

⁺² CrO	⁺³ Cr ₂ O ₃	⁺⁶ CrO ₃
основный	амфотерный	кислотный

Хотя атомы *d*-элементов способны к увеличению своих валентных возможностей, наличие 1–2 электронов на внешнем энергетическом уровне определяет металлические свойства этих элементов и простых веществ, образуемых ими. Поскольку *d*-элементам свойственна переменная степень окисления, в окислительно-восстановительных реакциях их соединения участвуют в функции как восстановителей, так и окислителей.

Многие *d*-элементы – *комплексобразователи*. Наличие вакантных орбиталей на внешнем и предвнешнем энергетических уровнях в их атомах и ионах определяет для них роль акцептора электронных пар в комплексных соединениях.

Некоторые *d*-элементы (микроэлементы) в микродозах находятся в почве, то есть доступны для усвоения растениями. Изменчивость их химических свойств – способность образовывать комплексные соединения, приобретать различные степени окисления и легко переходить из одной степени окисления в другую – позволяет *d*-элементам выполнять важные ферментативные функции в составе биологически активных соединений. В организме человека семейство *d*-элементов представлено в основном микро- и ультрамикроэлементами.

Задание. Составьте таблицу, характеризующую периодичность изменения окислительно-восстановительных свойств соединений s -, p -, d -элементов.

4. Семейство f -элементов представлено элементами больших периодов (с 5 по 7) с незаполненными f -орбиталями третьего снаружи электронного уровня. Число валентных электронов в их атомах равно общему числу электронов на внешнем и незаполненном f -подуровне.

По сравнению с 4-м и 5-м периодами периодической системы 6-й и 7-й периоды значительно длиннее, так как, кроме d -элементов, включают в себя по четырнадцать f -элементов, имеющих по семь f -орбиталей в атомах, каждая из которых способна вместить не более 14 электронов. Элементы данного семейства — это **лантаноиды** (их также называют редкоземельными элементами) и **актиноиды**.

Внешние орбитали атомов лантаноидов (ряд элементов от церия до лютеция) аналогичны друг другу (электронная формула: $4f^n 5s^2 6p^6 6s^2$). Следовательно, все эти элементы — аналоги лантана — отнесены к одной группе периодической системы, а именно — к третьей группе шестого периода под № 57–71. Элементы 90–103 рассматривают как аналоги актиния. Их назвали актиноидами. Актиниоидов также 14, они характеризуются сходным электронным строением внешних орбиталей (электронная формула: $5f^n 6s^2 6p^6 7s^2$).

Основные понятия

Семейства s -, p -, d - и f -элементов • Лантаноиды • Актиноиды

Вопросы и задания

1. Выберите s -, p - и d -элементы из ряда: Ba, Mo, Cu, Al, S, Cl, He, Kr, Sr, Fe, Si, P — и обоснуйте свой выбор.
2. Приведите примеры реакций, подтверждающие, что оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов имеют основной характер, а оксид и гидроксид бериллия — амфотерный.
3. Почему многие d -элементы обладают переменной валентностью и переменной степенью окисления? Приведите примеры.
4. Определите электронные конфигурации внешнего энергетического уровня (а для d -элементов и предвнешнего энергетического подуровня) атомов следующих элементов: ванадий, мышьяк, никель, барий, медь, хром.
5. Составьте схемы строения электронных оболочек атомов хлора, брома и марганца. Что общего в атомах этих элементов? Как это отражается на их взаимном расположении в периодической системе?
6. Составьте краткий обзор истории изучения электронных структур d -элементов VIII-группы и некоторых f -элементов, используя различные источники информации.



7. Используя дополнительную литературу и возможности сети Интернет, рассмотрите одну из доменделеевских попыток систематизации химических элементов (*триады Доберейнера, закон октав Ньюлендса, спираль де Шанкартуа, таблица Л. Мейера*).

- Что было положено в основу описываемого вами исследования?
- Почему этим учёным не удалось открыть периодический закон?
- Подготовьте доклад по выбранной вами теме.

Выводы

1. Основы общей химии представлены понятиями, законами и теориями, применимыми во всех разделах химии. Основные понятия при установлении их взаимосвязей формируют системы знаний о химическом элементе, о веществе, о химической реакции.
2. Законы химии выражают отношения между объектами, дают им количественную и качественную характеристику, позволяют прогнозировать на их основе те или иные явления.
3. Периодический закон и Периодическая система Д.И. Менделеева — фундаментальная основа изучения, обобщения и систематизации знаний о химических элементах и образованных ими веществах.
4. Теория строения атома — научная основа объяснения химических понятий и законов, принципов строения веществ и химических явлений.

§5

Химическая связь и её виды

? Как и по какой причине происходит химическое взаимодействие атомов и других частиц?

Какие атомы способны к образованию химической связи с другими атомами?

Что такое химическая связь? Как изменяются электронные структуры атомов при образовании химической связи?

Современная теория строения атома позволяет объяснить причину и механизм образования веществ из атомов, ионов и молекул.

В природе химические элементы практически не встречаются в виде изолированных атомов (см. § 1), кроме благородных газов, имеющих устойчивые конфигурации электронных оболочек. Большинство атомов имеют в электронной оболочке внешнего слоя (предвнешнего у *d*-элементов) *неспаренные электроны* или свободные атомные орбитали. При сближении пары атомов их неспаренные электроны взаимодействуют. При этом вероятность нахождения электронов в области между ядрами взаимодействующих атомов оказывается выше, чем в любой другой точке пространства вокруг ядер атомов. В пространстве между ядрами возрастает *электронная плотность*, что способствует их притяжению. Электронные облака перекрываются, образуются *электронные пары*, и между атомами возникает *химическая связь*.

! **Химическая связь — это электронно-ядерное взаимодействие атомов, связанное с перестройкой их электронных структур и выделением энергии, обеспечивающее образование химических соединений разных форм.**

Химическая связь представляет собой совокупность сил, которые связывают и удерживают атомы или ионы вместе в виде устойчивых структур (молекул, ионных и атомных кристаллов и др.).

? Какое состояние атома является возбуждённым? При каких условиях происходит возбуждение атома?

Почему атомы некоторых элементов 2 периода периодической системы не обладают способностью к возбуждению? Приведите примеры.

Электроны, участвующие в образовании химической связи, носят название **валентных электронов**. Валентными являются *неспаренные* и *спаренные* электроны, если они: а) разведены и размещены на свободных орбиталях внешнего (предвнешнего) электронного слоя атома и принимают участие в образовании химической связи; б) участвуют в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. Электроны могут разделиться, как правило, в тех атомах, которые имеют свободные орбитали — *p*- или *d*-. При этом атом переходит в **возбуждённое состояние**, увеличивая свои **валентные возможности**.

Валентность — способность атома образовывать химические связи. Она характеризуется числом электронных пар, образующихся при взаимодействии данного атома с другими атомами.

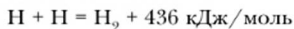
В зависимости от того, как общая электронная пара размещается по отношению к ядрам взаимодействующих атомов, различают разные виды химической связи (ковалентная, ионная, металлическая).

Образование химической связи всегда сопровождается выделением энергии. С позиций термодинамики причиной образования химических связей является уменьшение энергии системы, что увеличивает её прочность (мерой прочности является **энергия связи**).

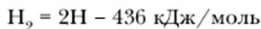
Энергия связи ($E_{\text{св}}$) — это энергия, выделяющаяся в процессе образования химической связи и характеризующая прочность этой связи. Разрыв химической связи сопровождается поглощением того же количества энергии (теплоты), которое выделилось при формировании связи.

Молекула водорода одна из наиболее прочных.

При образовании связей в 1 моль водорода выделяется 436 кДж теплоты:



Такое же количество энергии затрачивается на разрыв связей в 1 моль вещества водорода:



Следовательно, энергия химической связи Н—Н составляет 436 кДж/моль.

? Если известна величина энергии, выделяющаяся при образовании 1 моль водорода, можно ли подсчитать, сколько энергии выделяется при образовании одной молекулы водорода? Каким образом?

Химические соединения образуются в ходе химических реакций. При этом электронная структура участников существенно перестраивается и, следовательно, меняются их свойства. В химическую связь могут вступать не только атомы, но и молекулы за счёт межмолекулярных взаимодействий.

- ? Какие виды химической связи вам известны? Дайте их классификацию. Какую связь называют ковалентной? Какими свойствами она обладает? Какие виды ковалентной связи вам известны?

Ковалентная связь. Вы уже знакомы с образованием ковалентной связи на примере молекулы водорода (рис. 3) и многих других соединений.

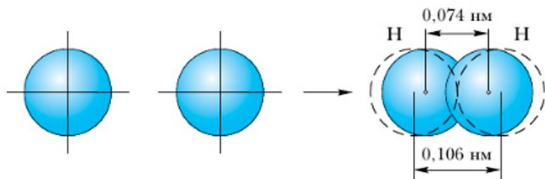


Рис. 3. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

! Химическая связь, образованная между атомами за счёт общих электронных пар, называется **ковалентной**.

Виды ковалентной связи. Ковалентная связь может быть полярной и неполярной.

Неполярная ковалентная связь образуется между атомами элементов, имеющих одинаковую электроотрицательность (ЭО). При этом общая электронная пара расположена симметрично относительно ядер атомов. Неполярная ковалентная связь возникает между атомами одного элемента, например в простых веществах (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2).

Полярная ковалентная связь образуется между атомами разных элементов. При этом общая электронная пара смещена к атому элемента с большей ЭО. На атоме элемента с меньшей ЭО формируется частичный положительный заряд (δ^+), а на атоме элемента с большей ЭО – частичный отрицательный заряд (δ^-).

Молекулы многих веществ с полярной связью представляют собой **диполи** – системы, имеющие два равных по величине, но противоположных по знаку заряда, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Смещение общей электронной пары приводит к поляризации связи: возникает избыток электронной плотности на одном полюсе и её дефицит – на другом. Важной характеристикой связи является её **полярность**.

Молекулы некоторых соединений с полярной связью, имеющие линейную структуру, характеризуются симметричным распределением зарядов, а потому не являются полярными (диполями), например $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. У молекул, имеющих угловое строение (SO_2 , H_2O и др.), заряды распределяются несимметрично, поэтому они полярны (диполи). Показателем полярности связи служит величина её дипольного момента μ .

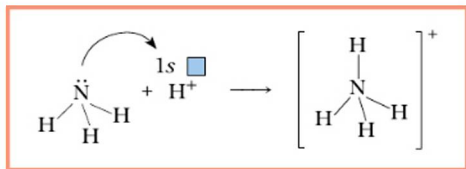
Кроме *энергии связи*, образовавшаяся молекула характеризуется *длиной связи*, определяющей расстояние между ядрами. Чем выше энергия связи и чем короче межъядерное расстояние, тем прочнее химическая связь, тем устойчивее соединение и тем труднее оно распадается при воздействии других веществ. Важными *характеристиками химической связи* являются также её *ненасыщенность* (способность атома образовывать ограниченное число связей) и *направленность*, которая обуславливает пространственную структуру молекул.

Задание. Выберите формулы веществ с полярной и неполярной ковалентными связями: Cl_2 , NH_3 , HCl , H_2O , N_2 .

Механизм образования ковалентной связи. Ковалентные связи различаются по *механизму образования*. Образование ковалентной связи (общей электронной пары) может происходить по двум механизмам: обменному и донорно-акцепторному.

1. *Обменный механизм*: каждый атом предоставляет неспаренные электроны для образования общих электронных пар. Например, так образуются молекулы H_2 , Cl_2 , HCl и др. (рис. 4).

2. *Донорно-акцепторный механизм*: один атом (донор) предоставляет электронную пару, а второй (акцептор) — вакантную орбиталь. Так, например, возникает связь между ионом водорода и молекулой аммиака:



Также химические связи различаются по *способу перекрывания атомных орбиталей* (рис. 5).

Ранее, при изучении неорганических и органических соединений, вы познакомились с σ - и π -связями.

σ -Связь («сигма-связь») — в этом случае линия, соединяющая центры взаимодействующих атомов, проходит через область перекрывания атомных

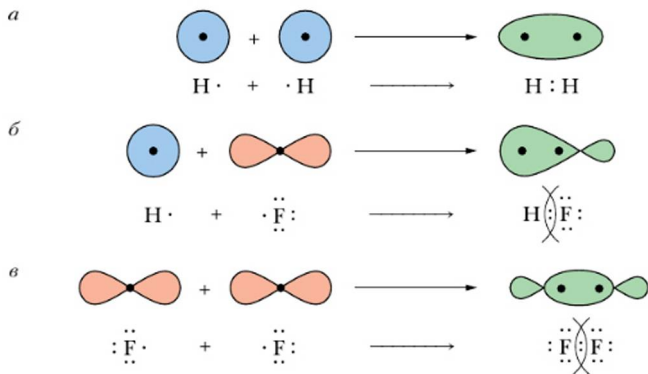


Рис. 4. Образование химической связи по обменному механизму: *a* – за счёт двух *s*-электронов; *б* – за счёт одного *s*- и одного *p*-электрона; *в* – за счёт двух *p*-электронов (с образованием σ -связи)

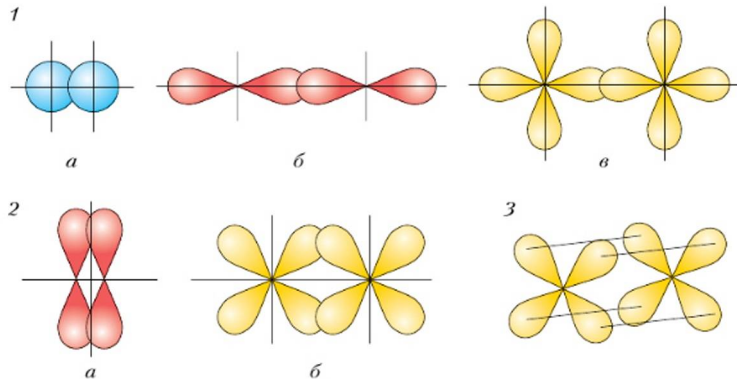


Рис. 5. Формы ковалентных связей в зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей: *1* – σ -связь: *a* – за счёт двух *s*-электронов; *б* – за счёт двух *p*-электронов; *в* – за счёт двух *d*-электронов; *2* – π -связь: *a* – за счёт двух *p*-электронов; *б* – за счёт двух *d*-электронов; *3* – δ -связь, образованная за счёт двух *d*-электронов

орбиталей. Между каждой парой атомов может быть только одна σ -связь, то есть одинарная связь — всегда σ -связь.

π -Связь («пи-связь») — две области перекрывания атомных орбиталей расположены на линии, перпендикулярной той, которая соединяет центры взаимодействующих атомов (т. е. перпендикулярной линии σ -связи).

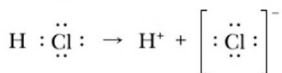
δ -Связь («дельта-связь») — все четыре лопасти d -орбиталей, расположенные в параллельных плоскостях, перекрываются.

Задание. Раскройте механизм образования σ - и π -связи на примере органических веществ.

Разрыв ковалентной связи может происходить по гомолитическому механизму. При этом симметричный разрыв связи приводит к образованию свободных радикалов:



Несимметричный разрыв связи по гетеролитическому механизму оканчивается образованием заряженных частиц — ионов:



? Что называют гибридизацией атомных орбиталей?

Гибридизация атомных орбиталей. Часто химические связи образуются за счёт электронов, расположенных на разных атомных орбиталях. Например, у атомов бериллия, бора и углерода, находящихся в возбуждённом состоянии, в образовании химических связей одновременно принимают участие s - и p -электроны. Несмотря на разную форму этих орбиталей, связи оказываются равноценными и располагаются симметрично, что обеспечивается гибридизацией.

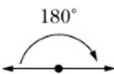



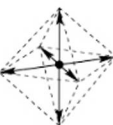
Гибридизация атомных орбиталей — это приём и определённая модель его описания, применяемые для объяснения на квантово-химическом уровне взаимодействия различных по форме, но близких по энергии атомных орбиталей, при котором происходит их смешивание и выравнивание по форме и энергии.

Предполагается, что в гибридизации могут участвовать атомные орбитали, не занятые электронами (вакантные), а также орбитали с неспаренными электронами и неподелёнными электронными парами.

В результате гибридизации появляются новые *гибридные орбитали*, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы после их перекрывания с орбиталями других атомов образующиеся электронные пары оказались максимально удалёнными друг от друга. Это сводит к минимуму энергию отталкивания электронов в молекуле.

Форма частиц, возникающих при образовании ковалентных связей, в которых участвуют гибридные атомные орбитали, зависит от числа и типа этих орбиталей (табл. 5).

Таблица 5. Геометрическая конфигурация молекул (ионов) при различном типе гибридизации орбиталей центрального атома

Тип гибридизации	Пространственная структура молекулы или иона	Примеры
sp	<p>Линейная</p> 	BeCl_2 C_2H_2 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	<p>Треугольная</p> 	BF_3 C_2H_4 NO_3^-
sp^3	<p>Тетраэдрическая</p> 	CH_4 $[\text{BF}_4]^-$ PO_4^{3-} NH_4^+
sp^2d	<p>Квадратная</p> 	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
sp^3d^2	<p>Октаэдрическая</p> 	SF_6 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Задание. Изобразите схему перекрывания атомных орбиталей в молекулах SiCl_4 , BeBr_2 , AlCl_3 .

На практике вначале экспериментально устанавливают геометрическую структуру молекулы, после чего описывают тип и форму атомных орбиталей, участвующих в её образовании. Например, пространственная структура молекул NH_3 и H_2O близка к тетраэдрической. Известно, что такая конфигурация возможна в том случае, если в образовании связей участвуют sp^3 -гибридные орбитали. Поэтому можно предположить, что атом азота (в молекуле аммиака) и атом кислорода (в молекуле воды) предоставляют для связи с атомами водорода не p -орбитали, а sp^3 -гибридные орбитали. Неподелённые пары электронов внешнего энергетического уровня этих атомов также находятся на sp^3 -гибридных орбиталях (рис. 6). Отклонение валентных углов в этих молекулах от величины тетраэдрического угла обусловлено отталкиванием электронов, образующих связь, от неподделённой электронной пары.

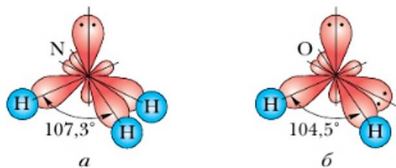


Рис. 6. Пространственные конфигурации молекул: *а* – аммиака; *б* – воды

Ионная связь. Эта связь возникает между атомами элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности, и (как правило) между атомами типичных металлов и типичных неметаллов. Она характерна для большинства щелочей и солей (NaCl , CaBr_2 , KOH) и гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов (LiH , CaH_2).

Как и в случае с ковалентной связью, её возникновение связано с образованием электронной пары, но в случае ионной связи электронная пара практически полностью переходит к более электроотрицательному атому неметалла. При таком перераспределении электронов возникают положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы), которые за счёт их сильного электростатического притяжения образуют ионную связь (связь между ионами).



Химическая связь, возникающая между ионами в результате электростатического притяжения между ними, называется ионной.

Рассмотрим образование ионной связи на примере фторида калия. Электронная конфигурация атома калия — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, а атома фтора — $1s^2 2s^2 2p^5$. При образовании фторида калия атом калия отдаёт электрон атому фтора. Получаются два иона с устойчивыми электронными конфигурациями ($K^+ - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ и $F^- - 1s^2 2s^2 2p^6$). Они притягиваются друг к другу благодаря электростатическому взаимодействию, образуя ионное соединение KF, а энергия системы уменьшается.

Сравнение ионной и ковалентной связей. Подразделение химических связей на ионные и ковалентные достаточно условно, резких отличий между ними нет, как не существует и чисто ионных соединений. Однако можно отметить следующие отличия «идеальной» ионной связи от ковалентной (рис. 7).

- Ионная связь образована ионами, а не атомами.
- В случае ионной связи нет общих электронных пар, нет повышенной электронной плотности, связывающей атомы.
- Ионная связь в отличие от ковалентной *не насыщена*. Каждый ион окружён сферическим электрическим полем, действующим на ионы с противоположным зарядом, количество которых вокруг данного иона ограничено только пространственным фактором. В связи с этим используют понятие *координационное число* — число ближайших соседей ионов (противоположно заряженных ионов), разместившихся вокруг данного иона.
- Ионная связь не обладает *направленностью*, так как сферическое электрическое поле вокруг данного иона воздействует на окружающие его ионы во всех направлениях вне зависимости от их расположения. Сила этого воздействия определяется величиной заряда и расстоянием между ионами в соответствии с законом Кулона.

• Вещества с ионной связью в растворах полностью диссоциируют на ионы, вследствие чего хорошо проводят электрический ток.

Металлическая связь. Это особый тип химической связи, возникающий в кристаллах металлов между нейтральными атомами и катионами, расположенными в узлах кристаллической решётки, и относительно свободно перемещающимися электронами (рис. 8).

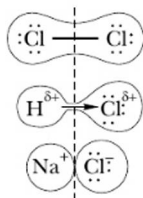


Рис. 7. Образование ковалентной и ионной связей

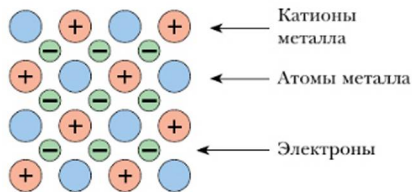


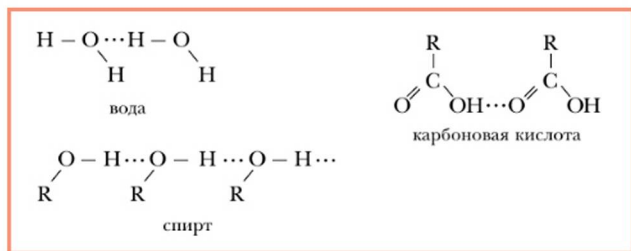
Рис. 8. Модель кристалла с металлической связью

Возникновение металлической связи можно объяснить следующим образом. При образовании металлического кристалла атомы металлов, имеющих малое число валентных электронов, сближаются, эти электроны становятся для них общими, образуя так называемый *электронный газ*, связывающий ионы металлов. Атомные орбитали соседних атомов перекрываются и число связывающих электронов оказывается много меньше числа общих орбиталей. Поэтому электроны могут свободно переходить с одной орбитали на другую. Тем самым электроны принимают участие в образовании связей между всеми атомами в кристалле.

Таким образом, в металлах имеет место *сильно делокализованная металлическая связь*, образуемая в результате электростатического притяжения между ионами металла и обобществленными электронами, и металл (вещество) можно рассматривать как структуру из плотно упакованных катионов, связанных друг с другом общими электронами.

Наличием металлической связи объясняются характерные физические свойства металлов: высокая электрическая проводимость, теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск.

Водородная связь. Водородные связи образуются в молекулах некоторых неорганических и органических веществ, например воде, одноатомных спиртах, карбоновых кислотах:



Водород в молекулах воды, спирта или карбоновой кислоты сильно поляризован, так как связан ковалентной связью с более электроотрицательным атомом X (C, N, O, S). Такой атом водорода способен образовать связь с атомом Z (N, O, S) другой молекулы. Связь $\text{H} \cdots \text{Z}$ называется *водородной*.

Водородные связи бывают не только *межмолекулярными*. Они могут существовать внутри одной и той же молекулы. Например, *внутримолекулярные* водородные связи характерны для многоатомных спиртов, белков, нуклеиновых кислот, возникают в молекулах *о*-нитрофенола, *о*-салициловой кислоты.

Существование водородной связи обусловлено специфическими особенностями атома водорода. Поскольку при образовании ковалентной связи между ним и атомом другого, более электроотрицательного, элемента (X)

электронная пара оттягивается к этому атому, то ядро атома водорода (протон) «оголяется» и может взаимодействовать ещё с одной отрицательно заряженной частицей. Кроме того, атом водорода имеет очень маленький размер по сравнению с атомами других элементов. Поэтому он способен достаточно глубоко внедряться в электронную оболочку этого отрицательно поляризованного атома (Z), не связанного с ним ковалентной связью.

Водородная связь менее прочная, чем ковалентная, её энергия находится в пределах 4–60 кДж/моль, но этого достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул. Водородная связь заметно влияет на свойства веществ.

Межмолекулярное взаимодействие. Большое внимание мы уделяли связям, определяющим образование молекул из атомов. Но между молекулами также существует взаимодействие, которое называют межмолекулярным. Именно оно является причиной конденсации газов и превращения их в жидкие и твёрдые тела. Впервые понятие о силах межмолекулярного взаимодействия ввёл в 1871 г. голландский физик Йоханнес Дидерик Ван дер Ваальс.

Основные понятия

Химическая связь • Валентные электроны • Возбуждённое состояние атома • Валентность • Энергия связи • Ковалентная связь • Характеристики связи • Механизмы образования связей • Гибридизация атомных орбиталей • Ионная связь • Металлическая связь • Водородная связь

Вопросы и задания

1. Составьте схему перехода электронов атома хлора в возбуждённое состояние.
2. Составьте электронные формулы молекул CO_2 , N_2 . Сколько σ - и π -связей содержится в каждой из этих молекул?
3. Какой тип связи образуется между атомами с зарядами ядер +19 и +9? Составьте схему образования такого соединения.
4. Составьте электронные формулы молекул и частиц: Br_2 , HBr , PH_4^+ , H_3O^+ , CO .
5. Из каких ионов состоят следующие вещества: KBr , Na_2S , CsF , K_2O ? Представьте схемы образования этих соединений.
6. Изобразите схемы перекрывания атомных орбиталей в молекулах BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , H_2O , NF_3 . Укажите валентный угол и форму молекулы.
7. Определите тип гибридизации атомов азота или кислорода в молекулах аммиака, метиламина и воды соответственно. Чем объясняется различие величины угла связи в этих молекулах и величины угла, соответствующего этому типу гибридизации?

Аморфное и кристаллическое состояния веществ. Кристаллические решётки

- ? Какие вещества называют аморфными и какие — кристаллическими? Приведите примеры веществ в аморфном и кристаллическом состояниях.
Что считают моделью кристалла?
Каковы отличительные особенности кристаллических решёток разных типов?

Как вы уже знаете, каждое вещество можно рассматривать на микро- и макроуровне. Мы видим и реально имеем дело с макроформами различных веществ, но знаем и о внутренней, невидимой части этих веществ, которую можем представить в виде моделей.

Проблема. Как и с помощью каких методов можно установить причину существования веществ в разных агрегатных состояниях?

В зависимости от *степени упорядоченности частиц* твёрдые вещества разделяются на *кристаллические* и *аморфные* (некристаллические) вещества.

Аморфное состояние твёрдых веществ. *Аморфные вещества* (от греч. *a* — частица отрицания и *morphe* — «форма») не имеют кристаллической структуры. К аморфным веществам относят силикатное стекло, природные и искусственные смолы, клеи и др. Если расколоть кусок стекла, то его излом окажется гладким, на нём нет никаких признаков кристаллов.

Отличие аморфных веществ от кристаллических проявляется при их нагревании. Кристаллические вещества плавятся при строго определённой температуре. При этой же температуре происходит и обратный процесс — переход веществ из жидкого состояния в твёрдое. Аморфные вещества не имеют определённой температуры плавления, при нагревании они постепенно размягчаются, растекаются и в итоге становятся жидкими. При охлаждении такие вещества постепенно затвердевают. Кристаллическое состояние веществ более устойчиво, чем аморфное, поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен. А вот переход из аморфного состояния в кристаллическое вполне осуществим. Например, самопроизвольное расстеклование — кристаллизация стекла при высоких температурах, сопровождающаяся его разрушением.

Некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Например, оксид кремния (IV) SiO_2 встречается в природе как в виде хорошо сформированных кристаллов кварца, так и в аморфном состоянии в виде минерала — кремня.

Кристаллическое состояние веществ. Мир кристаллических веществ настолько красив (рис. 9), что обычно сдержанные учёные-химики иногда описывают его не сухим языком научных статей, а поэтическими категориями. Так, академик А.Е. Ферсман писал: «Камень сейчас в руках человека — не забава и роскошь, а прекрасный материал, которому мы сумеем вернуть своё место, материал, среди которого интереснее и веселее жить».

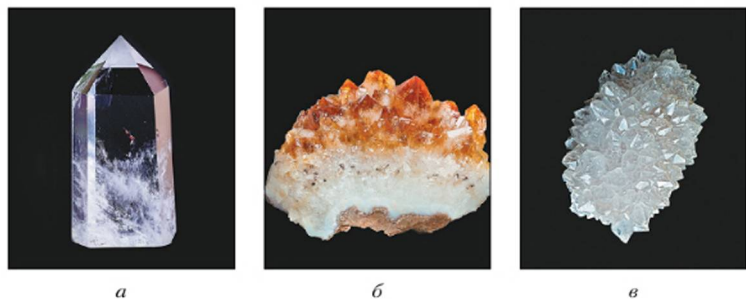


Рис. 9. Природные минералы: а — кварц; б — кальцит; в — горный хрусталь

Структура кристаллического вещества характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определённых местах в кристалле. При мысленном соединении этих точек линиями получается пространственный каркас, который называют **кристаллической решёткой**. Кристаллическую решётку можно представить как совокупность одинаковых повторяющихся структурных единиц, мельчайших «кирпичиков». Такие «кирпичики» называют **элементарными ячейками** кристалла. При анализе структуры кристалла для отображения элементарной ячейки в её центр помещают любую частицу вещества и располагают вокруг неё ближайших «соседей» в соответствии с координационным числом частицы (рис. 10, а). Таким образом, форма элементарной ячейки зависит от координационного числа частиц, составляющих кристалл.

Виды элементарных ячеек и способы их плотной упаковки универсальны для всего многообразия кристаллов, т. е. могут встречаться в кристаллических веществах с любым типом кристаллической решётки. От способа плотной упаковки зависит форма кристалла.

Цвет, прочность, температура плавления и многие другие физические свойства кристалла зависят от свойств частиц, которые составляют кристаллическую решётку.

В зависимости от частиц, образующих кристаллические вещества, их классифицируют на несколько типов (рис. 11).

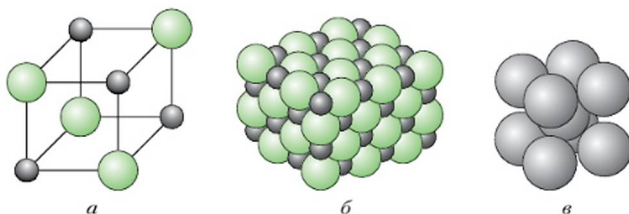


Рис. 10. Модели, демонстрирующие: *а* – взаимное расположение частиц в кристаллах NaCl (кубическая форма); *б* – плотную упаковку частиц в кристаллах NaCl; *в* – плотную упаковку частиц в кристаллах CsCl



Рис. 11. Классификация кристаллических веществ в зависимости от типа кристаллических решёток

Задание. Дайте характеристику веществ с различным типом кристаллической решётки и приведите примеры таких веществ.

Проблема. Можно ли считать кристаллическую решётку моделью кристаллического вещества? Обоснуйте своё мнение.

Кристаллическая решётка, в узлах которой расположены ионы, называется **ионной**. В любом ионном кристалле каждый ион окружён противоположно заряженными ионами в соответствии с их координационными числами и все ионы по возможности плотно упакованы. Так как ионная связь характеризуется большой энергией, разрушить такую кристаллическую решётку очень трудно. Поэтому соединения с ионной кристаллической решёткой имеют большую твёрдость, высокую температуру плавления, малую летучесть и растворяются только в сильнополярных растворителях, например в воде. Ионная кристаллическая решётка характерна для большинства солей, в том числе для поваренной соли (см. рис. 10, б). В кристалле поваренной соли около каждого иона хлора располагается шесть ионов натрия, а около каждого иона натрия – шесть ионов хлора. Значит, координацион-

ные числа обоих ионов равны шести. Связь между ионами осуществляется за счёт электростатических сил притяжения.

Ковалентные соединения образуют ещё один вид кристаллов. Их кристаллические решётки состоят не из ионов, а из молекул, поэтому называются **молекулярными**. Молекулы удерживаются рядом друг с другом благодаря силам межмолекулярного взаимодействия. Типичные молекулярные кристаллы образует вода (рис. 12).



Рис. 12. Кристаллы льда

В узлах **атомной** кристаллической решётки находятся атомы одинаковых или разных химических элементов, соединённые между собой прочными ковалентными связями. Атомных кристаллов существует сравнительно немного. Например, простые вещества — алмаз, кремний; сложные вещества — карбид кальция, сульфид цинка. Наиболее известный из атомных кристаллов — **алмаз** (рис. 13). Алмаз состоит из атомов только одного элемента углерода, также как сажа и графит. Их модели вы уже рассматривали, изучая химию в 8 и 9 классах.

Кристалл алмаза имеет форму тетраэдра. В центре его ячейки расположен атом углерода, прочно связанный с четырьмя другими атомами углерода ковалентными связями. Все связи и валентные углы одинаковы. Благодаря высокой прочности ковалентной связи атомные кристаллы имеют высокую твёрдость и тугоплавки. Например, температура плавления алмаза 3500 °С. Алмаз — наиболее твёрдое из природных веществ, поэтому используется в инструментах для резки стекла.



Почему все металлы — кристаллические вещества?

Для металлов в твёрдом состоянии характерна **металлическая** кристаллическая решётка. В узлах металлической кристаллической решётки расположены катионы металла и нейтральные атомы, между которыми относительно свободно перемещаются валентные электроны. Возникновение

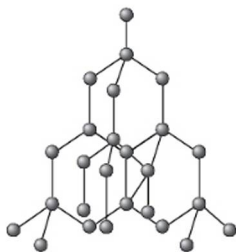


Рис. 13. Модель кристаллической решётки алмаза

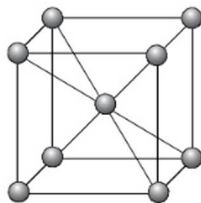


Рис. 14. Модель кристаллической решётки натрия

металлической связи обусловлено взаимодействием подвижных валентных электронов («электронный газ») с положительно заряженными ионами металла. Строение такой кристаллической решётки соответствует принципу плотнейшей упаковки, когда каждую частицу (атом или катион) окружают двенадцать (в некоторых случаях — восемь) соседних частиц, то есть для металлических решёток характерны высокие координационные числа. На рисунке 14 представлена модель кристаллической решётки натрия. В его кристалле каждый ион или атом металла окружён восемью ближайшими соседями — координационное число натрия в металлическом кристалле равно восьми.

Своеобразие металлической связи и металлической кристаллической решётки обуславливает и объясняет общие физические свойства металлов.

Итак, многие простые и сложные вещества имеют кристаллическую структуру, которая наравне с составом и химической связью влияет на свойства этих веществ и определяет области их применения.

Основные понятия

Кристаллические и аморфные вещества • Кристаллическая решётка • Типы кристаллических решёток: атомная, молекулярная, ионная и металлическая

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие кристаллические решётки у твёрдых веществ с ковалентной, ионной и металлической типами связи?
- 2. Как влияет тип кристаллической решётки на физические свойства веществ? Чем отличаются кристаллические вещества от аморфных? Приведите примеры.
- 3. Определите характер химических связей в кристаллических структурах твёрдых веществ KF , BaCl_2 , I_2 , SiC , Fe .

- 4. Какой тип кристаллической решётки характерен для H_2O , KCl , CH_3COOH , SiO_2 , NH_3 , CO_2 , Ca , ZnS ? Как это объяснить?
- 5. Медь пластична и хорошо проводит электрический ток, а сахар непластичен и не проводит электрический ток. Почему?

§7

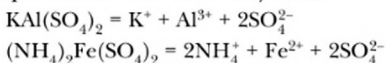
Комплексные соединения



В чём особенность образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму?

Какие соли относят к двойным? Как происходит их электролитическая ассоциация?

В ряде случаев при кристаллизации растворов, содержащих смесь солей, образуются так называемые *двойные соли*. Например, при кристаллизации смеси сульфатов калия и алюминия образуются кристаллы алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Двойные соли диссоциируют в водных растворах с образованием катионов двух видов:



В этих растворах с помощью уже известных вам качественных реакций можно обнаружить все ионы, обозначенные в уравнении диссоциации.

Однако существуют соединения, похожие по составу на двойные соли, но имеющие ряд специфических особенностей. Например, вещество под названием *красная кровяная соль* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В водном растворе этой соли не удаётся обнаружить ионы Fe^{3+} и CN^- .



Почему в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не обнаруживаются ионы Fe^{3+} и CN^- ?

Можно предположить, что все ионы CN^- прочно связаны с ионами Fe^{3+} . Тогда в растворе должен существовать ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Действительно, наличие такого иона в растворе доказано химическими и физико-химическими методами. Его строение объясняется с позиций *координационной теории* швейцарского учёного А. Вернера. Соединения, подобные красной кровяной соли, называют



Альфред Вернер
(1866–1919)



Лев Александрович
Чугаев
(1873–1922)

комплексными (от лат. *complexus* — «связь», «сочетание») или **координационными**. В России большой вклад в изучение комплексных соединений внесли учёные-химики Л.А. Чугаев, К.В. Яцимирский, А.А. Гринберг, И.И. Черняев и др.

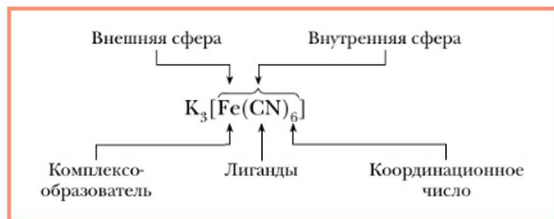
Строение комплексных соединений. Согласно координационной теории в составе комплексного соединения различают две сферы — *внутреннюю* и *внешнюю*.

В комплексных соединениях центральный ион или атом металла, называемый **комплексообразователем**, удерживает вокруг себя некоторое число ионов, атомов или групп химически связанных атомов, называемых **лигандами** (от лат. *ligo* — «связываю»). Комплексообразователь и связанные с ним лиганды образуют **внутреннюю сферу**, которая может быть нейтральной или иметь заряд (положительный или отрицательный), то есть являться **комплексным ионом**. Внутренняя сфера обозначается квадратными скобками, например: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

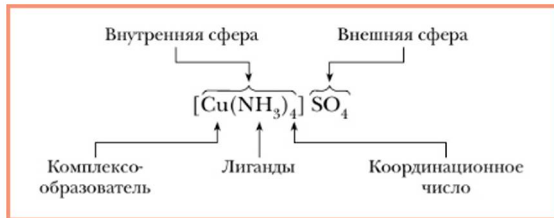
Атомы или ионы, нейтрализующие внутреннюю сферу комплекса, образуют его **внешнюю сферу**. Между внутренней и внешней сферой комплексного соединения образуется ионная связь.

В зависимости от заряда внутренней сферы комплексные соединения подразделяются на **анионные**, **катионные** и **нейтральные**.

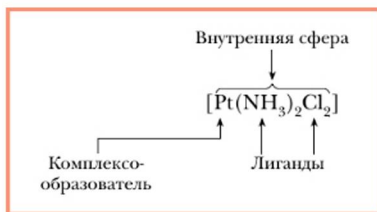
Рассмотрим строение комплексных соединений на примере красной кровяной соли, имеющей комплексный **анион**:



Комплексным может быть не только анион, но и **катион**:



Комплексной может быть также *нейтральная частица*:



В последнем случае в комплексном соединении нет внешней сферы, а координационное число платины равно 4.

Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов всех частиц, входящих в этот ион. Например, заряд $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ определяется по сумме зарядов ионов: Fe^{3+} и CN^- : $+3 + 6 \cdot (-1) = -3$.

Комплексообразователь связан с лигандами ковалентными связями, образованными *по донорно-акцепторному механизму*. Комплексообразователь (акцептор электронных пар) предоставляет вакантные атомные орбитали для электронных пар лигандов — доноров электронных пар.

Число вакантных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем для образования связей с лигандами, определяет его **координационное число**. Оно показывает число химических связей, которые может иметь комплексообразователь с лигандами. Это число объясняется типом гибридизации его атомных орбиталей.

Наиболее часто встречаются комплексы с координационными числами 4 и 6. Геометрическая структура таких комплексов в зависимости от типа гибридизации атомных орбиталей квадратная (плоская) (рис. 15, *а*), тетраэдрическая (рис. 15, *б*) и октаэдрическая (рис. 15, *в*) соответственно.

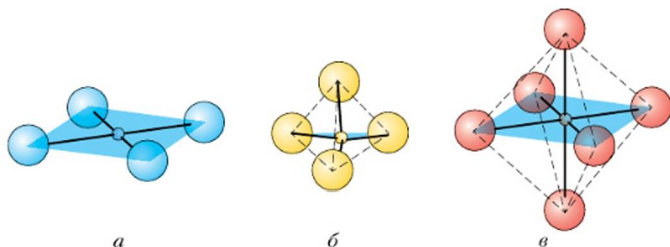


Рис. 15. Комплексные соединения с различными координационными числами:

а — 4; *б* — 4; *в* — 6

Лиганды – анионы и молекулы с неподелёнными парами электронов. Среди них бывают молекулы сложных веществ (табл. 6).

Таблица 6. Примеры лигандов

Лиганды	Примеры
Анионы	Cl^- , OH^- , F^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- и др.
Полярные молекулы	H_2O , NH_3 , CO , NO и др.
Неполярные, но хорошо поляризующиеся молекулы органических соединений	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и др. этилендиамин мочевины

Итак, какие же соединения называются комплексными?

Комплексные (координационные) соединения – это существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе соединения определённого состава, особенностью которых является наличие центрального атома или иона (акцептора электронов), окружённого лигандами (донорами электронов).

Номенклатура комплексных соединений. При составлении названия комплексного соединения его формула прочитывается справа налево. В названиях комплексных соединений число одинаковых лигандов указывают числовыми приставками, которые пишут слитно с названиями лигандов: 2 – *ди-*, 3 – *три-*, 4 – *тетра-*, 5 – *пента-*, 6 – *гекса-*, 7 – *гепта-*, 8 – *окта-*. Рассмотрим конкретные примеры (табл. 7).

Таблица 7. Примеры названий комплексных соединений

Анионные комплексы	Катионные комплексы
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (III) калия	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ сульфат тетраамминмеди (II)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоалюминат натрия	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ хлорид гексааквахрома (III)
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат (III) натрия	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ гидроксид диамминсеребра (I)

Названия отрицательно заряженных лигандов, анионов различных кислот, состоят из полного названия (или корня названия) аниона и окончания на гласную букву *о*. Например:

I^-	иодо-	CO_3^{2-}	карбонато-
S^{2-}	тио-	NO^-	нитрозо-
H^-	гидридо-	OH^-	гидроксо-
CN^-	циано-	NO_2^-	нитро-

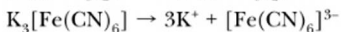
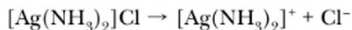
В названиях нейтральных лигандов обычно специальные приставки не используются, например: N_2H_4 — гидразин, C_2H_4 — этилен, C_5H_5N — пиридин.

По традиции оставлены специальные названия у небольшого числа лигандов: H_2O — аква-, NH_3 — аммин, CO — карбонил-, NO — нитрозил-.

По лигандам, отражённым в таблице, используют и такую классификацию комплексных соединений: аквакомплексы — $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ и др.; аммиакаты — $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и др.; гидроксокомплексы — $K_3[Cr(OH)_6]$ и др.

Если элемент, являющийся комплексообразователем, входит в состав комплексного аниона, то к корню названия элемента (русского или латинского) добавляется суффикс *-ат* и в скобках указывается валентность элемента-комплексообразователя (примеры приведены в таблице 7). Если элемент, являющийся комплексообразователем, входит в состав комплексного катиона или нейтрального комплекса без внешней сферы, то в названии комплексного соединения остаётся русское название элемента с указанием его степени окисления, например $[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонил никеля(0).

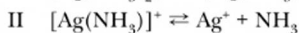
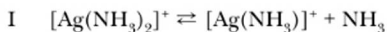
Диссоциация комплексных соединений в растворах. Комплексные соединения с заряженной внутренней сферой ведут себя как сильные электролиты, то есть практически полностью диссоциируют на ионы внешней сферы и комплексный ион:



Этот процесс называется *первичной диссоциацией комплексного соединения*. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений обусловлена разрывом ионной связи между внутренней и внешней сферами. Она практически необратима.

Проблема. Насколько устойчива внутренняя сфера комплекса? Может ли происходить отщепление лигандов от комплексообразователя?

Действительно, это возможный процесс. Он называется *вторичной диссоциацией комплексного соединения* и представляет собой распад внутренней сферы комплекса на составляющие её компоненты. Так как при этом разрушаются не ионные, а ковалентные связи комплексообразователя с лигандами, этот процесс затруднён и обратим. Он происходит ступенчато:



Значение комплексных соединений. Комплексные соединения широко представлены в природе, применяются в технике и медицине.

Практически все ионы *d*-элементов в составе биологических структур живых организмов находятся в связанном состоянии, так как образуют комплексные металлоорганические соединения с различными биолигандами, содержащими донорные атомы кислорода, азота, серы, например гемоглобин, миоглобин, цитохромы, витамин В₁₂, хлорофилл. Образование металлополинуклеотидных комплексов стабилизирует двойную спираль ДНК. Комплексы с ДНК образуют двухзарядные ионы марганца, кобальта, железа, никеля. К комплексным соединениям относятся многие лекарственные препараты.

Основные понятия

Комплексные (координационные) соединения • Комплексообразователь • Внутренняя и внешняя сферы • Комплексный ион • Лиганды • Координационное число • Диссоциация комплексного соединения

Вопросы и задания

- ▲ 1. Для комплексных соединений $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ определите:
 - а) заряд внутренней сферы, степень окисления и координационное число атома-комплексообразователя;
 - б) заряд лигандов и их дентатность.
- 2. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.
- 3. В какую сторону сдвигается равновесие обменной реакции при действии на раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ водного раствора KCN?
- 4. В ходе химического анализа было установлено, что для осаждения хлорид-ионов в комплексном соединении, состав которого можно было бы выразить формулой $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, потребовалось 0,2 моль нитрата серебра на 0,1 моль исходного соединения. Запишите формулу комплексного соединения, используя квадратные скобки. Чему равно координационное число хрома в этом соединении?



5. Автор координационной теории А. Вернер писал: «*Меня часто охватывает экстаз перед красотой моей науки. Чем дальше я погружаюсь в её тайны, тем более она кажется мне огромной, величественной, слишком красивой для простого смертного*». Согласны ли вы с А. Вернером? Какие изученные вами в курсе химии факты вы бы привели, чтобы подтвердить или опровергнуть это высказывание? Обсудите это в классе.

§8

Многообразие веществ в окружающем мире



Какие вещества называют простыми, а какие — сложными? Приведите примеры.

На какие классы подразделяются неорганические соединения? Приведите примеры представителей этих классов.

Какие соединения называют органическими? На какие основные классы их подразделяют? Назовите важнейших представителей этих классов.

Какие соединения называют комплексными? Приведите примеры.

Что такое аллотропия? Приведите примеры аллотропных модификаций.

Проблема. В настоящее время достаточно хорошо изучено более 100 химических элементов. Они образуют более 400 простых и несколько миллионов самых разнообразных сложных веществ. Как объяснить, что из атомов сравнительно небольшого числа элементов образуется такое множество веществ?

Аллотропия. Как вы уже знаете, один химический элемент может образовывать несколько простых веществ. Это свойство называют **аллотропией**, а различные простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называют **аллотропными видоизменениями** или **аллотропными модификациями** этого элемента. Их также называют аллотропными формами элемента или аллотропами.

Аллотропные видоизменения могут различаться по составу, строению и типу кристаллических решёток. Например, химический элемент кислород образует два простых вещества — кислород O_2 и озон O_3 . Молекулы этих простых веществ различаются составом, поэтому у них разное строение и свойства.

Углерод имеет несколько аллотропных модификаций, обладающих разными формами кристаллических решёток: карбин, алмаз, графит, фуллерен. Модели аллотропных модификаций углерода изображены в § 40.

Химический элемент может иметь аллотропные модификации, различающиеся одновременно и составом, и строением. Например, белый фосфор имеет молекулярную решётку, состоящую из молекул P_4 , а кристаллы красного фосфора имеют полимерную структуру (рис. 16). Кроме белого и красного фосфора существуют фиолетовый и чёрный фосфор (рис. 17).

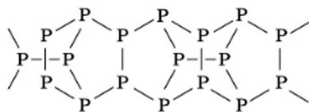


Рис. 16. Схема кристаллической решётки красного фосфора

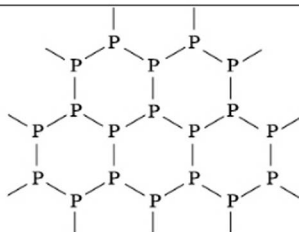


Рис. 17. Схема кристаллической решётки чёрного фосфора

Аллотропия характерна для большинства неметаллов. Например, все элементы VIA-группы образуют несколько аллотропных модификаций: сера представлена в ромбической, моноклинной и других формах; селен распространён в виде двух простых веществ — серого и красного селена; теллуру свойственны две модификации. Сурьма образует серую, жёлтую, чёрную и взрывчатую формы. Аллотропия присуща и металлам. Впервые это свойство было установлено у олова, для которого известны две аллотропные формы — α и β .

Рентгеноструктурный анализ кристаллических решёток металлов показал, что многие из них (натрий, бериллий, кальций, стронций, хром, вольфрам, марганец, железо, кобальт, никель и др.) способны образовывать несколько аллотропных модификаций. Все они различаются кристаллической структурой. Например, известны четыре аллотропных видоизменения железа: α , β , γ и δ .

Задание. В 9 классе вы наблюдали опыты по исследованию аллотропии серы и фосфора. Почему при изменении температуры одна аллотропная модификация переходит в другую? Сравните свойства белого и красного фосфора. Какая из этих аллотропных модификаций более устойчива?

Разные модификации элемента имеют разную устойчивость. При одних и тех же условиях (температуре, давлении и т. д.) может существовать только одна стабильная форма, обладающая минимальным запасом энергии. Остальные модификации при данных условиях будут нестабильными и в конце концов перейдут в устойчивую форму. При изменении условий одна аллотропная модификация, являвшаяся устойчивой, теряет это свойство и может преобразовываться в другую.

Для модификаций одних элементов такие переходы легко обратимы. Например, при повышении температуры до $95,6^{\circ}\text{C}$ ромбическая сера преобразуется в моноклинную, которая при понижении температуры снова переходит в ромбическую форму. Обратимые переходы свойственны и олову. При комнатной температуре и нормальном давлении стабильной модификацией является β -олово. При понижении температуры оно переходит в α -олово.

Для модификаций других элементов такой переход необратим и носит название **моноклопии**. Например, при нагревании без доступа воздуха белый

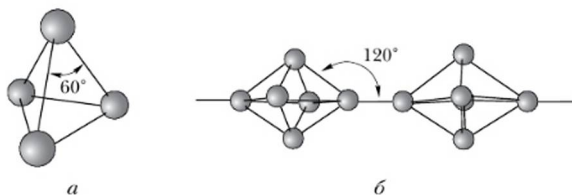


Рис. 18. Модели аллотропных модификаций фосфора: *a* – белый фосфор; *б* – красный фосфор

фосфор преобразуется в красный, но при охлаждении обратного перехода не происходит (рис. 18). Подобный процесс имеет место при переходах аллотропных модификаций железа. Необратимость перехода характерна и для углерода. При очень высоких давлении и температуре из графита образуется алмаз. Именно так из графита делают искусственные алмазы. Мелкие, чёрного цвета искусственные алмазы не пригодны для ювелирных изделий, но они являются ценным сырьём для промышленности.

Некоторым химическим элементам свойствен **динамический переход** аллотропных модификаций. Примером динамического равновесия является процесс: $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$.



Какое явление называют изомерией? Какие виды изомерии вы знаете?

Изомерия. Известно существование соединений с одинаковым качественным и количественным составом, но различным порядком соединения атомов в молекуле или их взаимным расположением в пространстве. Это явление носит название **изомерии**, а вещества, обладающие перечисленными характеристиками, называют **изомерами**. Изомеры различаются физическими и химическими свойствами.

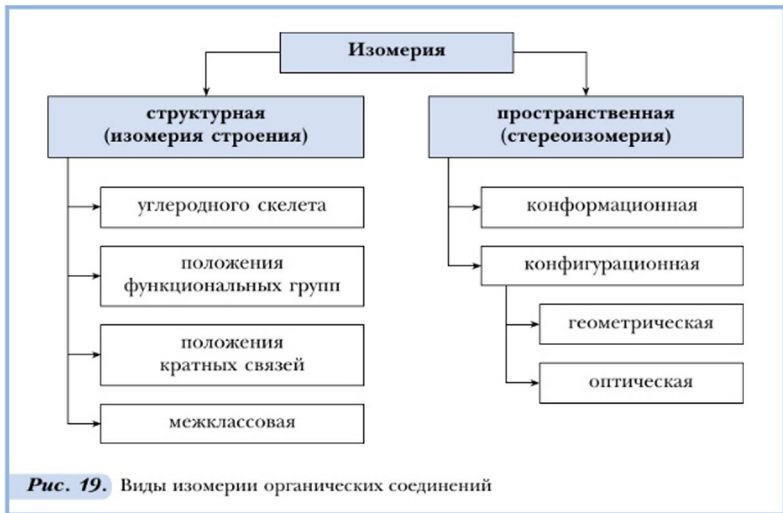
Явление изомерии встречается среди неорганических и органических соединений. Однако именно для органических веществ изомерия является важнейшей причиной их многообразия. Разные виды изомерии характерны для большинства органических соединений (рис. 19).

Задание. Приведите примеры соединений, соответствующих разным видам изомерии у органических веществ.

Структурная изомерия. Наиболее распространены *структурные изомеры*. Причём чем больше количество атомов углерода в цепи органического соединения, тем больше число его возможных изомеров. Так, в гомологическом ряду предельных углеводородов (алканов) существует всего два структурных изомера бутана. У тридекана $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ их 802, а у эйкозана $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — 366 319.

Различие в химическом строении изомеров обуславливает их разные физические и химические свойства. Например, химические реакции с участием изомера с разветвлённой углеродной цепью идут быстрее, чем в случае, когда реагентом является его линейный аналог. Дело в том, что энергия связи атома, находящегося в боковой цепи, ниже, чем энергия связи того же атома в составе главной цепи. Небольшое различие в 8–12 кДж/моль увеличивает скорость реакции в несколько, а то и в десятки раз.

Если изомеры различаются расположением в углеродной цепи функциональной группы, определяющей принадлежность вещества к классу соединений, тогда их называют *изомерами положения функциональной группы*.



Часто они значительно различаются по физическим свойствам, но их химические свойства, как правило, сходны.

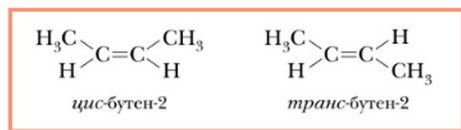
? Приведите примеры изомеров положения функциональной группы.

Самые заметные различия в физических и химических свойствах можно наблюдать при сравнении изомеров, принадлежащих к *разным классам органических соединений*. Например, такие вещества, как ацетон, пропионовый альдегид, алиловый спирт, циклопропанол и циклический эфир — 1,2-пропиленгликоль, являются изомерами и имеют одинаковый состав — C_3H_6O .

? Напишите структурные формулы перечисленных веществ и охарактеризуйте их как представителей определённых классов органических соединений.

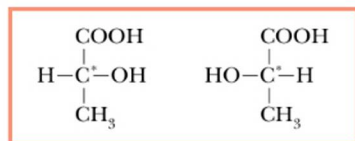
Пространственная изомерия. Пространственные изомеры (стереоизомеры) имеют одинаковый состав и одинаковый порядок соединения атомов в молекулах. Различие только в расположении атомов в пространстве. Один из видов пространственной изомерии — *геометрическая изомерия* — явственно представлен в гомологических рядах непредельных соединений, имеющих одну или несколько двойных связей между атомами углерода.

В углеродной цепи валентные углы не равны 180° (цепь не является прямой — её правильнее изобразить ломаной линией), поэтому атомы (или группы атомов), соседние с двойной связью, располагаются выше или ниже неё. Атомы, соединённые одинарными ковалентными связями, вращаются вокруг своей оси, но свободное вращение атомов, соединённых двойной связью, невозможно. Поэтому атомы, находящиеся рядом с двойной связью, не способны перемещаться выше или ниже неё. В результате могут появляться вещества, не различающиеся составом, но различающиеся расположением атомов или групп атомов относительно двойной связи. Примерами *геометрических изомеров* являются *цис-бутен-2* и *транс-бутен-2*:



Геометрические изомеры представляют собой устойчивые соединения, не превращающиеся друг в друга в обычных условиях. Их физические и химические свойства весьма различны.

Для некоторых органических веществ известны и так называемые *оптические изомеры*. Они являются зеркальным отображением друг друга:



Их существование возможно в том случае, когда у одного атома углерода, который носит название *хиральный центр* (в структурных формулах этот атом отмечен звёздочкой), находятся четыре разных заместителя. Оптическая изомерия тоже является разновидностью пространственной изомерии.

Оптические изомеры отклоняют поляризованный луч света (вращают плоскость поляризации) в противоположные стороны.



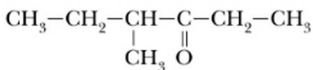
Приведите примеры синтетических веществ. Какие способы их получения вам известны?

Основные понятия

Аллотропия • Аллотропные модификации • Изомерия • Изомер • Структурная и пространственная изомерия

Вопросы и задания

1. Какое явление называют аллотропией? Приведите примеры аллотропных модификаций неметаллов и металлов.
2. Чем различаются понятия «химический элемент» и «простое вещество»?
3. Назовите две аллотропные модификации фосфора и опишите два физических и два химических свойства, по которым они различаются.
4. Какое свойство углерода выделяет его из совокупности других химических элементов?
5. Приведите примеры явлений, в которых одно простое вещество превращается в другое с таким же составом.
6. Объясните, что означают термины «структурная изомерия», «цис-, транс-изомерия». Приведите примеры и структурные формулы веществ, укажите их названия и принадлежность к классу органических соединений.
7. Насекомые общаются между собой с помощью ничтожных количеств органических соединений, которые они выделяют во внешнюю среду. Молекула вещества, которое муравьи выделяют при подаче сигнала тревоги, имеет формулу:



Составьте структурные формулы трёх-четырёх изомеров этого соединения и дайте им названия.

Элементоорганические соединения и их роль в жизни человека

(Дополнительный материал к главе 2)

В современной химии в достаточной степени изучены сложные элементоорганические соединения, состоящие из неорганических и органических остатков.

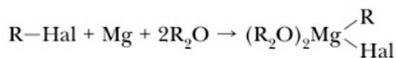
Элементоорганическими называют соединения, содержащие химическую связь элемент — углерод (Э—С). Как правило, к ним не относят соединения углерода с N, O, S и галогенами. Соединения, в молекулах которых присутствует связь металл — углерод (Me—C), называют металлоорганическими. Они различаются по типу связи: соединения, где связь Me—C является σ-связью (их образуют преимущественно непереходные металлы), и соединения с π-связью между металлом и молекулами органических веществ с насыщенными связями (их образуют переходные металлы). Металлоорганиче-



Виктор Гриньяр
(1871–1935)

ские соединения могут содержать только связь $\text{Me}-\text{C}$, а могут содержать связь металла с углеродом через гетероатом (O, S, N, P и др.).

Наиболее известными металлоорганическими соединениями являются **магнийорганические соединения**. Эти соединения открыл, изучил и широко применил в синтезах французский химик В. Гриньяр, получивший за эти работы Нобелевскую премию в 1912 г. Соединения $\text{R}-\text{Mg}-\text{Hal}$ называют реактивами Гриньяра, а синтезы на их основе — гриньяровскими синтезами. Магнийорганические соединения образуются растворением магния в эфирном растворе алкилгалогенидов:



Магнийорганические соединения чрезвычайно активны. Они вступают в сотни разнообразных химических реакций, широко используются в органическом синтезе.

Кремнийорганические соединения содержат в молекуле один или несколько атомов кремния, соединённых с атомом углерода непосредственно или через атомы других элементов, например кислорода, азота. Применяются они главным образом в синтезе кремнийорганических полимеров, лекарственных средств. Кремнийорганические полимеры (силиконы) содержат атомы кремния в элементарном звене макромолекулы. На их основе получают крем-

нийорганические клеи для склеивания металлов, резины, приклеивания к металлам теплоизоляционных и теплозащитных покрытий в авиационной, ракетной и других областях промышленности. Также силиконы используют для получения кремнийорганических лаков, которые применяются для электроизоляции электротехнического оборудования, для защиты двигателей внутреннего сгорания, отопительных приборов, трубопроводов и др.

Кремнийорганические соединения рассматривают обычно как производные силана SiH_4 . Галогенсиланы, в особенности хлорсиланы, — исходные вещества почти для всей кремнийорганической химии.

Следует отметить, что химия элементоорганических соединений была использована А.М. Бутлеровым для обоснования выдвигаемой им теории



Александр
Николаевич
Несмеянов
(1899–1980)

химического строения органических молекул. Эта теория интенсивно развивалась в XX в. казанской школой химиков под его руководством. В середине XX в. особенно бурное развитие она получила в институте элементоорганических соединений, долгие годы возглавляемом А.Н. Несмеяновым.

Выводы

1. Изолированные атомы химических элементов в природе практически не встречаются, так как подавляющее их большинство образует химические связи, благодаря стремлению к минимальным энергетическим затратам, наличию в атомах неспаренных электронов и вакантных атомных орбиталей. Химические связи классифицируют на ковалентные, ионные, металлические и водородные.
2. Пространственное строение молекул во многом зависит от типа гибридизации атомных орбиталей (sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизация).
3. Твёрдые вещества бывают аморфные и кристаллические. Строение кристаллических веществ описывается их моделью — кристаллической решёткой. Свойства веществ в значительной мере зависят от типа кристаллической решётки: атомной, молекулярной, ионной и металлической.
4. Среди сложных веществ выделяют комплексные соединения, имеющие внешнюю и внутреннюю сферу. Внутренняя сфера состоит из комплексообразователя и лигандов.
5. В природе существуют миллионы различных веществ. Их многообразие имеет ряд причин: изотопия элементов, аллотропия, изомерия и др.

§9

Чистые вещества и смеси. Дисперсные и коллоидные системы



Что такое вещество?

Чем смесь отличается от вещества?

Как можно очистить и идентифицировать вещества?

Что такое диспергирование, дисперсность, гетерогенность?

Какие природные дисперсные системы вам известны?

Согласно физическим представлениям, материальный мир образован *веществом* и *полем*. В химии, в отличие от физики, слово «вещество» имеет качественный смысл: когда мы описываем предмет, мы говорим, что он состоит из вещества (из железа, из белка). Таким образом, в химии мы определяем **вещество** как всё то, из чего состоят окружающие нас тела. Вещество является основным объектом исследования. Например, существуют различные изделия из керамики: кирпич, черепица, разнообразные гончарные изделия и др. Известно, что керамика не является веществом, так как она имеет в своём составе песок (кристаллы кварца) и глину. Это *смесь* веществ, находящихся во взаимодействии, то есть *система веществ*.

Системы могут быть *гомогенными* (однородными) и *гетерогенными* (неоднородными). Разновидностью гомогенных систем являются истинные растворы, а примером гетерогенных систем — различные дисперсные системы. Состояние системы зависит от агрегатного состояния находящихся в ней веществ и, соответственно, количества *фаз* в этой системе.



Фаза — это совокупность частей системы, тождественных по составу, физическим и химическим свойствам и отделённых от других частей системы поверхностью раздела.

Таким образом, в гетерогенной системе можно обнаружить не менее двух фаз. Гетерогенные системы встречаются в природе гораздо чаще. Прозрачную на вид морскую воду можно считать гомогенной системой (раствором), если очистить её от мельчайших частиц неорганических и органических веществ.



Чем отличаются смеси от химических соединений?

Химические соединения не являются смесью веществ (химических соединений), участвовавших в химической реакции. Они различаются *соста-*

вом и свойствами. В некоторых случаях в системе может образоваться смесь, состоящая из веществ, получившихся в ходе реакции, и непрореагировавших остатков тех веществ, которые присутствовали в системе перед началом реакции. Таким образом, смеси значительно отличаются от химических соединений. Сравним смеси и химические соединения.

Отличия смесей от химических соединений

- Количественный состав смеси (соотношение веществ, образующих смесь) — *переменный*. Количественный состав химического соединения (соотношение атомов, молекул, ионов в соединении) — *постоянный*.
- Вещества, образующие смесь, сохраняют свои компоненты при смешивании. Поэтому свойства смеси зависят от относительного содержания в ней каждого вещества, а также от степени их измельчения и вида дополнительной обработки (нагревание, прессование и др.). При образовании химического соединения свойства реагирующих веществ исчезают и новое вещество приобретает свои специфические свойства.
- Вещества, входящие в состав смеси, можно разделить физическими способами, а химическое соединение обычно можно разложить на вещества, из которых оно образовалось, только в ходе химической реакции.
- Образование химического соединения всегда сопровождается какими-либо признаками химических реакций: выделением (поглощением) теплоты, выпадением осадка, появлением газа, изменением окраски в системе и т. д.

Нередко смесь носит то же название, что и вещества, её образующие. Например, раствор серной кислоты в воде называют серной кислотой, уточняя концентрацию: 60%-я серная кислота. Поэтому часто используют понятие *индивидуальное вещество*, чтобы подчеркнуть, что какой-либо конкретный образец вещества не является ни смесью, ни раствором. Вещество можно называть индивидуальным, если содержание примесей в нём настолько мало, что они не влияют заметно на обычные свойства вещества — его цвет, плотность, твёрдость, химические свойства и др. Химики шутят: «Невозможно получить абсолютно чистое вещество, но к этому надо стремиться».

Не следует забывать, что любой реальный образец вещества, даже очень тщательно очищенный, *всегда содержит примеси* других веществ. Например, кристаллы рафинированного сахарного песка из-за различных примесей иногда выглядят желтоватыми, а иногда — сероватыми. Строго говоря, все реальные вещества являются смесями. Все способы разделения смесей основаны на использовании различий в физических и химических свойствах их компонентов.

Задание. Пользуясь учебником химии для 8 класса, повторите возможные способы разделения смесей.

Вещества, выпускаемые химическими предприятиями для химических лабораторий в медицинских и промышленных целях, могут отличаться очень высоким качеством очистки от примесей. Их называют **химическими реактивами** (табл. 8).

Таблица 8. Классификация химических реактивов в зависимости от содержания в них примесей

Марка	Содержание марки	Содержание примесей, %	Сфера применения
ч	Чистый	< 2	Промышленное производство
чда	Чистый для анализа	< 1	Анализ технических продуктов
хч	Химически чистый	10^{-3} – 10^{-5}	Научно-исследовательские и лабораторные работы
спч	Спектрально чистый	10^{-3} – 10^{-5}	Электроника, полупроводниковая техника и др.
осч	Особо чистый	10^{-5} – 10^{-10}	Ядерная, космическая техника и др.

Дисперсные и коллоидные системы. Облака, туман, запылённый воздух в городе, а также зубная паста, хлеб, молоко – всё это смеси, состоящие из двух и более веществ, находящихся в разном агрегатном состоянии. А если говорить точнее, это *дисперсные системы* (от лат. *dispergere* – «рассеивать», «раздроблять»).

Система, в которой одна из фаз раздроблена, а другая непрерывна, называется дисперсной.

Первый признак дисперсной системы – её *гетерогенность*, которая выражается в том, что система состоит как минимум из двух фаз. От других гетерогенных смесей дисперсная система отличается тем, что одна из её фаз раздроблена и представлена частицами, то есть характеризуется *дисперсностью* (Д). Эту фазу называют *дисперсной фазой*. Она распределена в другой, нераздробленной, фазе, называемой *дисперсионной средой* (рис. 20).

Степень дисперсности в системе можно выразить через поперечный размер частиц (d). Чем мельче частицы дисперсной фазы, тем выше дисперсность:

$$D = \frac{1}{d} \text{ см}^{-1}$$



В зависимости от размера частиц различают *грубодисперсные системы* ($d \geq 10^{-3}$ см), например взвесь глины в воде, *микрогетерогенные системы* – разнообразные суспензии и эмульсии ($10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см) и *коллоидные системы* ($10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см).

Микрогетерогенные и коллоидные системы представляют качественно новую форму существования веществ. Их физические и химические свойства изучает отдельная область естествознания – *коллоидная химия*.

Дисперсные системы также классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 9).

Таблица 9. Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Вид дисперсной системы	Примеры
1	2	3	4
Газообразная	Жидкая	Аэрозоли	Туман, облака
	Твёрдая		Дым, пыль
Жидкая	Газообразная	Газовые эмульсии, пены	Газированная вода, мыльная пена
	Жидкая	Эмульсии	Молоко, сливочное масло, маргарин, крем
	Твёрдая	Золи, суспензии	Краски, пасты
Твёрдая	Газообразная	Твёрдые пены	Пемза, пенопласт, пенобетон, хлеб
	Жидкая	Твёрдые эмульсии	Жемчуг, природные минералы с жидкими включениями

1	2	3	4
	Твёрдая	Твёрдые золи	Сплавы металлов, драгоценные камни, золь золота в стекле

Дисперсные системы также различаются по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой и при определённых условиях способна растворяться в ней, то такие дисперсные системы относят к *лиофильным* (от греч. *lyo* — «растворяю» и *phileo* — «люблю») дисперсным системам. Когда дисперсионной средой служит вода, систему называют *гидрофильной*.

Если частицы дисперсной фазы не способны растворяться в дисперсионной среде, такие системы называют *лиофобными* (от греч. *lyo* — «растворяю» и *phobos* — «страх»). Когда дисперсионной средой служит вода, систему называют *гидрофобной*.

В лиофобной системе частицы дисперсной фазы не могут взаимодействовать с веществом дисперсионной среды и стремятся сблизиться, соединиться в единое целое. Поэтому лиофобная система может существовать только при наличии в ней *стабилизаторов* — веществ, которые удерживают частицы от слипания. К лиофобным дисперсным системам относят некоторые коллоидные системы.

Коллоидные системы, или коллоиды, — это микрогетерогенные системы, в которых частицы дисперсной фазы по размеру не превышают 10^{-5} см. Они проходят через бумажные фильтры, но задерживаются в мембранных ультрафильтрах, не видимы в оптический микроскоп и представляют собой агрегаты из множества молекул или ионов, находящихся в непрерывном хаотическом (броуновском) движении. Коллоидные частицы впервые удалось увидеть на флуоресцирующем экране и сфотографировать с помощью электронного микроскопа, изобретённого в конце 30-х гг. XX в. Коллоиды могут быть лиофильными или лиофобными.

Коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой по традиции называют **коллоидными растворами** или **золями** (от нем. *Sol* — «коллоидный раствор»).

Важным отличительным свойством коллоидных растворов является их способность рассеивать свет, несмотря на то, что на вид они совершенно прозрачны. Это обусловлено тем, что размер частиц дисперсной фазы коллоидного раствора соизмерим с длинами волн видимого света, вследствие чего происходит дифракционное рассеивание лучей (рис. 21).

Некоторые золи (например, раствор желатина или крахмала в воде) при определённых условиях могут отдавать часть воды и приобретать вид студенистой массы — **геля**. При высыхании гели переходят в твёрдое состояние. Эти преобразования легко наблюдать на пищевом желатине. Если к гранулированному желатину (твёрдый золь) добавить воду, то через короткое время он начнет набухать (превращаться в гель); если ещё добавить воды, гель образует лиофильный золь желатина.



Рис. 21. Прохождение лучей через истинный (а) и коллоидный (б) растворы

К золям такого же типа можно отнести мыла, некоторые органические пигменты и другие поверхностно-активные вещества.

Коллоидные растворы получают двумя путями: диспергированием (измельчением) более крупных частиц и конденсацией (укрупнением) частиц растворённых веществ молекулярного и ионного строения.

Основные понятия

Вещество • Смесь • Фаза • Дисперсная система • Коллоидные системы

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества из нижеперечисленных относятся к простым веществам, какие — к сложным, а какие — к смесям: кислород, морская вода, воздух, бетон, железо, хлорид натрия? Обоснуйте свой ответ.
- ▲ 2. Что такое дисперсная фаза и дисперсионная среда?
- ▲ 3. Какие типы дисперсных систем вам известны?
- 4. Предложите способы разделения смесей: глины и воды, серы и железа, бензина и воды, воды и хлорида натрия.
- 5. Определите массовую долю бромиды калия в его смеси с иодидом калия, если в 45,1 г смеси бромиды и иодида калия содержится 11,7 г калия.
- 6. Смесь медных и железных опилок массой 3,5 г обработали избытком соляной кислоты. В результате реакции выделилось 560 мл водорода (н. у.). Определите массовую долю меди в смеси.
- 7. Смесь аммиака и водорода объёмом 11,2 л (н. у.) имеет массу 5,5 г. Определите объёмную и массовую доли аммиака в этой смеси.

Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс



Что означают понятия «раствор», «растворитель», «растворённое вещество»? Приведите примеры растворов в природе.

Что такое растворимость вещества? Как её выражают количественно?

В отличие от коллоидного раствора, являющегося микрогетерогенной системой, *истинный раствор* — это гомогенная (однородная) система. В истинных растворах фаза растворённого вещества распадается на частицы, равные молекулам или ионам (10^{-7} – 10^{-8} см).



Истинные растворы — гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов.

Количественный состав растворов в некотором интервале концентраций, температур и давлений изменяется непрерывно, поэтому в этих системах не действует закон постоянства состава. По этой характеристике растворы приближаются к механическим смесям.

С химическими соединениями растворы сближает однородность (тождественность состава и свойств частей системы друг другу и целой системе). Так же, как и процесс образования химического соединения, **растворение** сопровождается заметным изменением объёма и выделением или поглощением тепла. Поэтому растворение занимает промежуточное положение между механическим и химическим процессами и относится к физико-химическим процессам.

Для жидких растворов (расплавов) процесс растворения идёт самопроизвольно до установления динамического равновесия между раствором и твёрдой фазой. Подробнее термодинамические характеристики химических реакций будут изучаться в разделе «Учение о химических реакциях».

Растворитель и растворённое вещество. Понятия «растворитель» и «растворённое вещество» довольно условны. Если растворителем считать то вещество, концентрация которого в растворе выше, то в системе, состоящей из 50 % воды и 50 % спирта, нельзя определить, какое из веществ является растворителем. При смешивании двух жидкостей растворителем является то вещество, которого больше.

Иногда за растворитель принимают тот компонент, который при охлаждении раствора кристаллизуется первым. Так, из водно-спиртового раствора сначала выделяется вода, поэтому в данном случае её можно считать растворителем. Но из многих водно-солевых растворов сначала кристаллизуется соль, а иногда — и соль, и вода.

Как правило, если одной из составляющих смеси является жидкость, а другие вещества находятся в газообразном или твёрдом состоянии, то растворителем обычно считают жидкость.

Концентрация раствора и равновесие в растворе. Соотношение компонентов в растворе может быть разным в зависимости от способности вещества растворяться в растворителе и условий приготовления раствора.

Относительное содержание растворённого вещества в растворе называют *концентрацией растворённого вещества*.

В зависимости от природы растворителя и растворённого вещества и условий процесса растворения в некоторый момент в растворе наступает *состояние равновесия*. При этом скорость растворения вещества в растворителе равна скорости образования его частиц из раствора (рис. 22).

Раствор, в котором процессы растворения вещества и его образования (осаждение, кристаллизация, выделение) находятся в равновесии, называется *насыщенным раствором*.

Концентрацию такого раствора называют *растворимостью* вещества. На растворимость в данном растворителе влияют температура, давление (в случае растворения газов), присутствие других растворённых веществ. Для количественной характеристики растворимости веществ используют показатели растворимости (табл. 10).

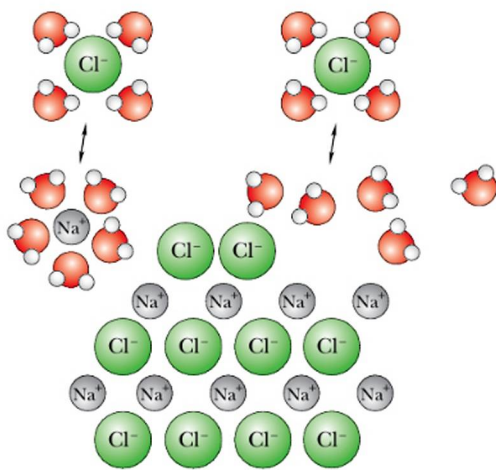


Рис. 22. Состояние равновесия в растворе

Таблица 10. Показатели растворимости вещества

Показатель	Что показывает	Пример
Коэффициент растворимости вещества $P_{\text{р-ль}}^t(X)$	Массу вещества, которая при данной температуре (t) растворяется в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора	При температуре 20 °С в 100 г воды растворяется 36,0 г NaCl: $P_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 36$
Молярная растворимость вещества $S_{\text{р-ль}}^t(X)$	Количество вещества (моль), которое способно раствориться в 1 л растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора	$S_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 6,154$ моль/л
Коэффициент поглощения газа	Наибольший объём газа, который может раствориться в единице объёма растворителя при данной температуре и парциальном давлении газа, равном 1 атм	Чем выше наружное давление и ниже температура растворителя, тем больший объём газа растворяется. Значения коэффициента поглощения для разных газов различаются. Для азота и кислорода, растворяемых в воде при 20 °С, он составляет 0,016 и 0,031 соответственно, для хлороводорода — 500, а для NH_3 — 1300
Константа растворимости K_s (или произведение растворимости ПР)	Произведение концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита	Для сульфата бария: $K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Раствор, в котором содержание растворённого вещества больше, чем в насыщенном растворе этого вещества при тех же значениях температуры и давления, называется *пересыщенным*. Появление в таких растворах кристалла растворённого вещества вызывает одновременное появление в растворе множества кристаллов — массовую кристаллизацию.

Проблема. Может ли насыщенный раствор быть разбавленным?

Существует условное понятие — *концентрированный раствор*, то есть раствор с высоким содержанием растворённого вещества. Однако такие растворы могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными. Если вещество хорошо растворимо в данном растворителе, то концентрированный раствор при данных условиях может быть и насыщенным, и ненасыщенным. Если вещество малорастворимо или практически нерастворимо в данном растворителе, то насыщенный раствор будет *разбавленным*.

Способы выражения концентрации растворённого вещества. Свойства растворов зависят не только от свойств растворителя и растворённого вещества, но и от относительного их содержания, то есть от концентрации раствора. Количественный состав ненасыщенных растворов выражают несколькими способами, в том числе массовой долей растворённого вещества и молярной концентрацией.



Массовой долей (w) растворённого вещества называют отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора.

Массовая доля является безразмерной величиной, её выражают в долях или в процентах:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-ра})}; \quad w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-ра})} \cdot 100 \%$$



Молярной концентрацией (молярностью) (c) называют отношение количества растворённого вещества к объёму раствора.

Эту величину рассчитывают по формуле:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{р-ра})}$$

На практике часто используют растворы следующей молярной концентрации:

1 М — молярный, или одномолярный, раствор, $c(X) = 1,0$ моль/л (размерность моль/л при обозначении концентрации часто заменяют буквой М);

0,1 М(X) — децимолярный раствор, $c(X) = 0,1$ моль/л;

0,01 М(X) — сантимольярный раствор, $c(X) = 0,01$ моль/л;

0,001 М(X) — миллимолярный раствор, $c(X) = 0,001$ моль/л.

Запись 0,25 М H_2SO_4 означает, что в 1 л данного раствора содержится 0,25 моль серной кислоты, т. е. молярная концентрация серной кислоты в растворе составляет 0,25 моль/л.

В некоторых случаях используют ещё один способ выражения количественного состава растворов — моляльную концентрацию. *Моляльная концентрация* вещества выражается числом молей растворённого вещества в 1 кг растворителя. Для разбавленных водных растворов числовые значения молярной и моляльной концентраций очень близки, так как плотность таких растворов (ρ) приблизительно составляет 1 г/см³.

Молярная концентрация раствора связана с массовой долей растворённого вещества (выраженной в процентах) соотношением:

$$c(\text{X}) = \frac{10 \cdot w(\text{X}) \cdot \rho(\text{р-ра})}{M(\text{X})}$$

Основные понятия

Истинные растворы • Растворение • Растворитель • Растворённое вещество • Растворимость • Массовая доля • Молярная концентрация

Вопросы и задания

1. Что такое раствор? Какими бывают растворы в зависимости от размера частиц растворяемой фазы?
2. Что называют растворимостью вещества? Как её выражают количественно?
3. В чём заключается физико-химическая сущность процесса растворения?
4. В воде массой 100 г при температуре 20 °С растворяется 108,7 г гидроксида натрия. Какую массу NaOH и воды надо взять для приготовления насыщенного при температуре 20 °С раствора щёлочи массой 40 г?
5. В каком объёме раствора соляной кислоты с концентрацией 0,25 М содержится 27,375 г хлороводорода?
6. Какой объём 2,5 М раствора азотной кислоты требуется для приготовления 3 л 0,75 М раствора?
7. Что общего у раствора с химическим соединением и с механической смесью? Каковы различия в этих парах? Сравните истинные растворы, коллоидные растворы и механические смеси. Результаты сравнения занесите в таблицу.

Приготовление растворов заданной концентрации

Цель работы: приготовить растворы заданной концентрации.

Оборудование и реактивы: весы, мерный цилиндр, химический стакан на 100 мл, лист фильтровальной бумаги, стеклянная палочка; мерная колба на 100 мл с пробкой, воронка; вода дистиллированная, соль для приготовления раствора.

I. Приготовление раствора с заданной массовой долей растворённого вещества.

Ход работы

1. Рассчитайте, какая масса соли и какой объём воды потребуются для приготовления раствора.
2. Взвесьте на весах необходимое количество соли, высыпая её на фильтровальную бумагу.
3. Поместите навеску соли в химический стакан.
4. Отмерьте необходимый объём воды с помощью мерного цилиндра и вылейте её в стакан. Перемешайте образующийся раствор.

Пример расчёта

Задание. Приготовьте 50 г 10%-го раствора KNO_3 .

$$m(\text{KNO}_3) = 50 \text{ г} \cdot 0,1 = 5 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ г} - 5 \text{ г} = 45 \text{ г}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/см}^3, \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 45 \text{ см}^3, \text{ или } 45 \text{ мл}$$

Следовательно, требуется взять навеску KNO_3 массой 5 г и добавить 45 мл воды.

II. Приготовление раствора с определённой молярной концентрацией.

Ход работы

1. Рассчитайте, какая масса соли должна содержаться в 100 мл раствора.
2. Взвесьте на весах необходимое количество соли.
3. Перенесите навеску соли в мерную колбу (чтобы не просыпать соль, пересыпайте её через воронку).
4. Добавьте дистиллированную воду, доведя объём раствора до метки, нанесённой на горло мерной колбы (рис. 23).
5. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор.



Рис. 23. Мерная колба

Пример расчёта

Задание. Приготовьте 100 мл 0,5 М раствора KNO_3 .

Рассчитаем количество вещества KNO_3 , которое содержится в порции такого раствора.

$$V(\text{р-ра}) = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$$

$$n(\text{KNO}_3) = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,05 \text{ моль}$$

Вычислим массу KNO_3 :

$$M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{KNO}_3) = 0,05 \text{ моль} \cdot 101 \text{ г/моль} = 5,05 \text{ г}$$

Таким образом, масса навески нитрата калия равна 5,05 г.

Некоторые факты коллоидной химии (Дополнительный материал к главе 3)

Если сварить густой кисель и охладить его, то раствор постепенно загустеет и превратится в студень. Такой студень нельзя назвать ни твёрдым, ни жидким телом. Причины, вызывающие такое превращение, могут быть различными. Например, раствор мыла переходит в гелеобразное состояние при добавлении к нему неорганической соли, раствор желатина застывает при охлаждении.

При образовании **геля** частицы дисперсной фазы теряют свободу движения, соединяются друг с другом, образуя мицеллы (нити), которые переплетаясь, формируют сетчатую структуру. В петлях «сети» заключён растворитель. Если в растворе мало коллоидных частиц, то гель почти прозрачен, если много — образуется плотный каркас и гель становится непрозрачным.

Тело человека приблизительно на две трети состоит из воды, но эта вода в основном находится в составе золь и гелей. В теле медузы на долю сухого вещества по весу приходится около 1 %, остальные 99 % — связанная вода. Такого маленького количества твёрдого вещества вполне достаточно для того, чтобы существовал организм, способный питаться, дышать, размножаться.

Гель при потере влаги переходит в состояние твёрдого **золя**. При этом одни виды гелей мало изменяются в объёме — получается хрупкая масса, которую легко растереть в порошок. Твёрдые золи очень пористые, поэтому они хорошие поглотители. Такой структурой обладают золи почвы — глины, силикаты.

Другие виды гелей при высушивании сильно сжимаются, но приобретают иные ценные качества — эластичность и способность к набуханию. Роль про-

цесса набухания в природе очень велика. Например, чтобы семя растения проросло, оно должно сначала впитать в себя воду.

Человек потребляет в сутки с пищей и питьём около 2 л воды. В то же время установлено, что организм за сутки вырабатывает около 1 л слюны, от 0,5 л до 1 л желчи и до 2 л желудочного сока. Откуда берётся столько воды, необходимой для образования этих жидкостей? Оказывается, потребляемая человеком вода в организме используется неоднократно. Белки, входящие в состав стенок кишечника, вбирают в себя воду и передают её белкам крови, которые в свою очередь передают её другим тканям организма. Организм очень точно регулирует попеременное набухание разных коллоидов. Регуляторами набухания могут быть различные соли и кислоты. Кислоты усиливают набухание. Например, при укусе комара или ожоге крапивой в кожу попадает кислота, появляется отёк, а соли, как правило, ему противодействуют.

Гель прочно связывает воду: выдавить её из набухшего желатина невозможно. Особенно крепко удерживаются те молекулы воды, которые прилегают непосредственно к поверхности коллоидных частиц. Связанная вода по своим свойствам отличается от обыкновенной воды. Например, морозо- и засухоустойчивость растений зависит от количества связанной воды — она с трудом вымораживается или испаряется.

Количество связанной воды имеет большое значение в пищевой промышленности. Чем больше воды удерживает крахмал муки, тем медленнее черствеет хлеб. Крахмал ржаной муки связывает воды почти вдвое больше, чем крахмал пшеничной, поэтому чёрный хлеб сохраняет свою мягкость дольше, чем белый.

При долгом хранении и золь, и гель постепенно утрачивают способность удерживать воду. Золи переходят в гели, а в гелях каркас перестраивается и высвобождает воду. Так, масло и сыр со временем начинают «слезиться», из сметаны выделяется водянистая жидкость. На старых картинах растрескивается краска, на старой мебели растрескивается лак.

То же самое происходит и в живых организмах. Чем старше организм, тем меньше способность коллоидов, входящих в состав тканей, удерживать воду. Поэтому с возрастом на коже человека появляются морщины, стенки кровеносных сосудов становятся более хрупкими, волосы — более ломкими. Старение организма и «старение» коллоидов в нём — два параллельно идущих процесса.

В настоящее время учёные ведут работу по изучению «старения» коллоидов. Эти исследования могут разрешить очень важную биологическую проблему: возвращение коллоиду его «молодости» и омоложение организма.

Задание



Какое практическое значение имеет такое свойство коллоидных систем, как набухание? Представьте информацию, собранную по данному вопросу, в форме мультимедийной презентации.

Выводы

1. В природе нет абсолютно чистых веществ. Всё, что нас окружает, состоит из смесей. Вещества и смеси имеют много различий: по способу образования, составу, физическим свойствам.
2. Смеси веществ образуют системы, состоящие из фаз, находящихся в различном агрегатном состоянии. Различают гомогенные и гетерогенные системы, которые подразделяются на дисперсные, коллоидные и истинные растворы.
3. Дисперсные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Такие системы имеют два важных признака: дисперсность и гетерогенность. Дисперсные системы разделяют на грубодисперсные и микрогетерогенные.
4. Коллоидные растворы — устойчивые микрогетерогенные системы, существующие в виде золя и геля.
5. Истинные растворы — устойчивые гомогенные системы переменного состава, состоящие из растворителя, растворённого вещества и продуктов их взаимодействия. Растворы бывают ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. Количественными характеристиками растворов являются показатели растворимости и концентрация вещества в растворе, которая выражается разными способами.

Глава 4. Учение о химических реакциях

§ 11

Тепловые эффекты реакций. Энтальпия.
Термохимические уравнения

Что такое тепловой эффект химической реакции? В каких единицах он измеряется?

Как классифицируют реакции по тепловому эффекту?

Какое уравнение называется термохимическим?

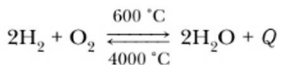
Вспомните из курса физики, что представляют собой изобарный и изохорный процессы. Как в курсе физики определяется работа?

В химии важна количественная оценка стремления веществ к взаимодействию, их реакционной способности. Французский учёный М. Бертло в 1867 г. выдвинул принцип, в соответствии с которым такой мерой стремления веществ к взаимодействию является *тепловой эффект химической реакции*. Действительно, во многих случаях чем больше выделится теплоты в ходе реакции, тем легче вещества вступают во взаимодействие и тем устойчивее образующиеся продукты.

Однако, несмотря на кажущуюся привлекательность принципа Бертло, он не может быть универсальным критерием оценки стремления реагентов к взаимодействию. Известно много химических реакций, которые в одних условиях происходят с выделением теплоты, а в других — самопроизвольно осуществляются в обратном направлении, то есть идут с поглощением энергии. Например, при температуре 600 °С простые вещества водород и кислород реагируют со взрывом и с выделением большого количества теплоты, а при температуре 4000 °С, наоборот, пары воды разлагаются на простые вещества, при этом теплота поглощается:



Марселен Бертло
(1827–1907)



В связи с этим обратимость многих химических процессов и существование самопроизвольных эндотермических реакций свидетельствуют о том, что тепловой эффект не является единственным критерием осуществимости реакций.

Чтобы оценить возможность осуществления реакции, важно рассмотреть основы *химической термодинамики*.

Научная дисциплина термодинамика изучает:

- переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой в равновесных системах и при переходе к равновесию;
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, зависимость их от условий протекания процессов;
- возможность, направление и пределы самопроизвольного (без затраты работы извне) осуществления самих процессов в рассматриваемых условиях.

Развитие различных прикладных направлений термодинамики постепенно предопределило их выделение в самостоятельные разделы, среди которых появилась *химическая термодинамика*.

В химической термодинамике широко используется понятие «система» (см. § 9). Системы характеризуются *термодинамическими функциями*. Одной из важнейших термодинамических функций системы является её энергия. Полная энергия системы состоит из трёх видов энергии:

- кинетической энергии движения системы как целого объекта;
- потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле;
- внутренней энергии химической системы.

Внутренняя энергия. Энтальпия. Воздействие гравитационного поля Земли на химические реакции является весьма малым. В большинстве случаев изменение кинетической и потенциальной энергий можно не учитывать и считать, что изменение полной энергии системы определяется лишь изменением её *внутренней энергии*.

Внутренняя энергия (U) — это общий запас энергии системы, складывающийся из энергии движения и взаимодействия атомов (атомных частиц), молекул, ядер, а также электронов в атомах, молекулах и кристаллах, из внутриядерной энергии и др.

Абсолютные значения внутренней энергии неизвестны, и непосредственно их измерить невозможно, поэтому о суммарном изменении внутренней энергии системы ΔU можно судить только по обмену внутренней энергии

системы с внешней средой и таким формам обмена энергией, как теплота и работа.

Предположим, что некоторая система за счёт поглощения теплоты (Q) переходит из состояния 1 в состояние 2. Поглощённая системой теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение работы против внешних сил (A):

$$Q = \Delta U + A$$

Приведённое уравнение выражает закон сохранения энергии – первый закон термодинамики.

Сумма изменения внутренней энергии и совершённой системой (или над ней) работы равна сообщённой (или выделенной ею) теплоте.

Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ:

- нагревается – его внутренняя энергия (U) возрастает;
- расширяется – производит работу подъёма поршня (A).

Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления. В первом приближении (при $p = \text{const}$) она равна произведению давления (p) на изменение объёма системы (ΔV) при переходе её из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p\Delta V$$

При *изохорном процессе* ($V = \text{const}$), поскольку изменения объёма системы не происходит, $A = 0$. Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство

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

Таким образом, если химическая реакция происходит при постоянном объёме, то выделение или поглощение теплоты Q_V (индекс « V » показывает, что процесс происходит при постоянном объёме) связано с изменением внутренней энергии системы.

При *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) тепловой эффект Q_p (индекс « p » показывает, что процесс происходит при постоянном давлении) равен:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1), \text{ или}$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Введём обозначение $U + pV = H$. Величину H называют **энтальпией** (от греч. *en* – «в» и *thalpos* – «тепло»).

$$\text{Тогда } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Таким образом, энергетический эффект реакции равен:

- при *изохорном процессе* — изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U$$

- при *изобарном процессе* — изменению энтальпии системы:

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

Энергетический эффект реакции, происходящей при постоянном давлении, отличается от энергетического эффекта реакции, происходящей при постоянном объёме, на величину $p\Delta V$. Для химического процесса, происходящего при постоянном давлении, ΔV представляет собой разность между суммой объёмов продуктов реакции и суммой объёмов исходных веществ.

До сих пор для расчётов по термодинамическим уравнениям вы пользовались тепловым эффектом реакции Q . В дальнейшем с позиций термодинамики мы будем использовать и ΔH — изменение энтальпии, которое отражает более широкий энергетический аспект реакции по отношению к целостной системе. Важно отметить, что с позиции термодинамики Q имеет положительное значение для экзотермических и отрицательное — для эндотермических реакций. С точки зрения термодинамики $\Delta H > 0$ для эндотермических реакций и $\Delta H < 0$ для экзотермических. Таким образом, в термохимических уравнениях Q и ΔH имеют *разные знаки* при одинаковых числовых значениях энергии.

Большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому в дальнейшем более подробно рассмотрим изобарные процессы и оценим энергетический эффект реакции изменением величины энтальпии системы.

Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчёты обычно относят к одному молю вещества и условиям, принятым за стандартные. *Стандартное состояние* — это состояние чистого вещества при давлении 105 Па и заданной температуре. Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH° . Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , обозначают как ΔH°_T . Обычно в справочной литературе указаны значения энтальпии, рассчитанные для температуры 298 К (25 °C). В этом случае обозначение стандартной энтальпии реакции ΔH°_{298} .

Энтальпия (теплота) образования. Изменение энтальпии может характеризовать с энергетической стороны не только реакцию, но и химическое соединение, полученное в этой реакции. В термохимических расчётах используют значения энтальпии (теплоты) образования веществ.



Энтальпия образования вещества — тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ.

Обычно используют стандартную энтальпию образования; её обозначают $\Delta_f H^\circ_T$, где T — значение температуры в кельвинах. Индекс « f » обозначает *formation* — от англ. «образование».

Стандартную энтальпию образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный кислород, жидкий бром, кристаллический иод, ромбическая сера, графит и т. д.), принимают равной нулю. Это отправная точка, от которой отсчитывается энтальпия образования сложных веществ и термодинамически неустойчивых простых веществ. Значения стандартной энтальпии образования некоторых веществ приведены в таблице 11.

Таблица 11. Стандартная энтальпия образования некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
Al_2O_3 (к.)	-1676	H_2O (ж.)	-285,83
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (к.)	-3442,2	H_2SO_4 (ж.)	-814,2
CO (г.)	-110,5	KCl (к.)	-435,9
CO_2 (г.)	-393,5	KNO_3 (к.)	-493,2
CaCO_3 (к.)	-1206,9	KOH (к.)	-425,8
CaCl_2 (к.)	-796,3	NO (г.)	90,25
CaF_2 (к.)	-1220,5	NaOH (к.)	-425,6

Поскольку синтезировать один и тот же продукт можно различными способами, для однозначной характеристики его термодинамических свойств применяют только такую реакцию, в которой в качестве исходных веществ участвуют простые вещества в своих термодинамически устойчивых (или стандартных) состояниях.

Термодинамически устойчивым состоянием простого вещества, существующего при $T = 298 \text{ К}$ в **твёрдом виде**, считают его чистый кристалл под давлением $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$.

Если простое вещество может существовать при 298 К в двух и более аллотропных формах, термодинамически стабильным состоянием будет его наиболее устойчивая форма. Так, термодинамически устойчивым состоянием углерода будет графит, а не алмаз, серы — ромбическая сера, а не моноклинная. Исключение составляют только фосфор и олово: их термодинамически

устойчивым состоянием считают белый фосфор и белое олово, а не чёрный фосфор и серое олово (более стабильные модификации).

Если простое вещество при 298 К представляет собой **жидкость**, как, например, бром или ртуть, его термодинамически устойчивым состоянием считают чистую жидкость под давлением 1 атм. Если простое вещество при 298 К представляет собой **газ**, то его термодинамически устойчивым состоянием будет газ с собственным давлением 1 атм.

Тепловые эффекты. Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчётов. Следует отметить, что невозможно определить абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии. Однако для термохимических расчётов это несущественно, поскольку важен энергетический эффект процесса — изменение состояния системы, то есть изменение значений U и H .

При **экзотермических** реакциях теплота выделяется, то есть уменьшается энтальпия, или внутренняя энергия системы, и значения ΔH и ΔU для них отрицательны: $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$.

При **эндотермических** реакциях теплота поглощается, то есть энтальпия и внутренняя энергия системы возрастают, а ΔH и ΔU имеют положительные значения: $\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$.

Уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта называют *термохимическими уравнениями*.

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния реагентов. В термохимических уравнениях указывается фазовое состояние и полиморфная модификация реагирующих и образующихся веществ: газовое (г.), жидкое (ж.), кристаллическое (к.), твёрдое (тв.), растворённое (р.) и др.

Ниже приведены примеры термохимических уравнений реакций:



Первая реакция является **экзотермической**, а вторая — **эндотермической**.

Основные понятия

Внутренняя энергия • Первый закон термодинамики • Энтальпия образования вещества • Тепловой эффект • Термохимические уравнения

Вопросы и задания

- ▲ 1. Как в свете первого закона термодинамики взаимосвязаны теплота и работа?

- ▲ 2. Почему в термохимических уравнениях указывают агрегатное состояние веществ?
- 3. Почему при расширении газа (в открытом сосуде) произойдёт его охлаждение? В тексте параграфа вы узнали, что для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления.
При $p = \text{const}$ $A = p \Delta V$. Как соотносит это уравнение с известным вам из курса физики $A = F \cdot s$?
- 4. Почему для экзотермических реакций значение изменения энтальпии отрицательно, а для эндотермических — положительно?
- 5. Почему энергетический эффект реакции, происходящей при постоянном давлении, отличается от энергетического эффекта той же реакции, происходящей при постоянном объёме? Ответ обоснуйте.
- 6. Используя таблицу 11, составьте термохимическое уравнение реакций: а) горения угля в кислороде; б) синтеза оксида азота (II) из простых веществ; в) горения калия в хлоре.

§12

Закон Гесса



Что изучает термохимия?

Как называются функции, которые зависят только от состояния системы?

Почему их изменение определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое?

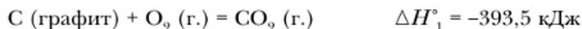
В основе термохимических расчётов лежит закон, сформулированный русским учёным-химиком Г.И. Гессом в 1841 г. На основании систематических исследований учёный пришёл к следующему заключению.



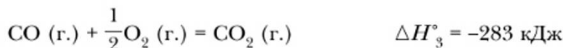
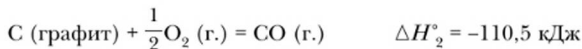
Тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса (от числа и характера промежуточных стадий).

Иными словами, тепловой эффект любой реакции не зависит от того, образовалось ли соединение сразу из исходных веществ, или оно получилось в результате ряда последовательных реакций.

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):



Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания CO равны: $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$.

Приведённые рассуждения можно представить в виде так называемой *энтальпийной диаграммы* (рис. 24), которая графически иллюстрирует изменение энтальпии в ходе реакции.

Различие в уровнях энтальпии исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на диаграмме отвечает тепловым эффектам соответствующих реакций.

По энтальпийной диаграмме или приведённому выше равенству нетрудно вычислить одну из величин ΔH° , зная две другие.



Герман Гесс
(1802–1850)

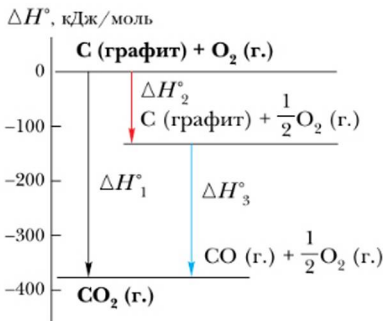


Рис. 24. Энтальпийная диаграмма процессов окисления графита и CO

Как известно, тепловые эффекты образования CO_2 (ΔH_1°) и горения CO (ΔH_3°) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования CO (ΔH_2°) измерить невозможно, так как при горении угля в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO_2 . Но теплоту образования CO можно рассчитать по известным значениям ΔH_1° и ΔH_3° .

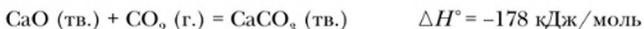
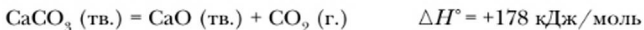
Значение закона Гесса. Закон Гесса справедлив для любых химических процессов, происходящих с изменением энергии. Кроме тепловых эффектов химических реакций, с его помощью можно рассчитывать энергии химических связей, кристаллических решёток, теплоту растворения и др.

Закон Гесса был открыт в период становления закона сохранения энергии. В нём впервые выявилось, что внутренние энергии системы и энтальпия системы являются функциями состояния — они не зависят от пути перехода системы из начального в конечное состояние.

Большое практическое значение имеют *следствия из закона Гесса*.

Следствия из закона Гесса

- В случае обратимой реакции энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком, например:

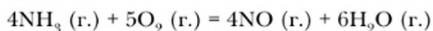


- Тепловой эффект реакции (энтальпия реакции) равен сумме значений энтальпии образования продуктов реакции за вычетом суммы значений энтальпии образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Так как значения стандартной теплоты образования различных веществ можно найти в справочнике, то не составит особого труда рассчитать тепловой эффект практически любой реакции. Приведём пример расчёта.

Пример

Рассчитайте тепловой эффект реакции каталитического окисления аммиака:



Находим в справочнике значения энтальпии образования веществ, участвующих в реакции.

Вещество	NH ₃ (г.)	O ₂ (г.)	NO (г.)	H ₂ O (г.)
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-46,2	0	90,3	-241,8

Вычисляем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ = [4\Delta_f H^\circ(\text{NO}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) + 5\Delta_f H^\circ(\text{O}_2)] = \\ = 4 \cdot 90,3 + 6 \cdot (-241,8) - 4 \cdot (-46,2) - 5 \cdot 0 = -904,8 \text{ (кДж)}$$

Данная реакция — экзотермическая, $\Delta H^\circ < 0$.

В связи с тем что значение энтальпии зависит от температуры, реальный тепловой эффект данной реакции при высоких температурах будет отличаться от вычисленного здесь. Но для приблизительной оценки теплового эффекта реакции часто оказывается достаточно оперировать значениями стандартной энтальпии образования.

Основные понятия

Закон Гесса • Следствия из закона Гесса

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите пример реакции, которую можно осуществить в несколько стадий. Сравните тепловой эффект этой реакции и сумму тепловых эффектов всех стадий.
- ▲ 2. Используя справочные данные (табл. 11), рассчитайте тепловой эффект реакций:
 - а) $\text{Al (тв.)} + \text{CuO (тв.)} \rightarrow \text{Cu (тв.)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (тв.)}$
 - б) $\text{H}_2\text{S (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{ (г.)} + \text{H}_2\text{O (г.)}$
 - в) $\text{KClO}_3 \text{ (тв.)} \rightarrow \text{KCl (тв.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)}$

§13

Энтропия



Приведите примеры экзо- и эндотермических процессов.

Почему осуществление экзотермических процессов является энергетически выгодным?

Энергетически выгодным является осуществление экзотермических реакций, когда система теряет энергию. Однако известны многие химические и физические процессы, которые являются эндотермическими. Следовательно, по одному только изменению энтальпии ещё нельзя судить о том, будет

самопроизвольно осуществляться реакция или нет. Чтобы предсказать, возможно ли самопроизвольное осуществление реакции, необходимо ввести ещё одну термодинамическую функцию состояния, называемую *энтропией* (S).

Термин «энтропия» (от греч. *en* – «в» и *threpo* – «превращение», «перемена») был введён в науку в 1854 г. немецким физиком Р. Клаузиусом, который анализировал процессы, происходящие при работе идеальной тепловой машины.

Чтобы раскрыть понятие энтропии, выберем подход, характеризующий энтропию с точки зрения *вероятности состояния системы*.

Системы, в которых осуществляются химические реакции, состоят из очень большого числа частиц. В системах самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, которые приведут её в более вероятное, а следовательно, в более стабильное состояние. Состояние системы, которое характеризуется обычными термодинамическими параметрами, например давлением, температурой, объёмом, концентрацией веществ, называется **макросостоянием**.

Но любая химическая система состоит из огромного числа частиц, каждая из которых находится в движении. У любой такой частицы непрерывно изменяются координаты, скорость движения, импульс и энергия. Совокупность таких мгновенных характеристик каждой из частиц называют **микросостоянием**. Каждому макросостоянию системы соответствует огромное число микросостояний. Если система находится в равновесии, то её микросостояния меняются непрерывно, но так, чтобы макросостояние в целом оставалось неизменным.

Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы, называют **термодинамической вероятностью** (W).

Немецкий физик Л. Больцман связал энтропию с термодинамической вероятностью уравнением, которое называют *уравнением Больцмана*:

$$S = k \cdot \ln W$$

Коэффициентом пропорциональности k в этом уравнении является *постоянная Больцмана* – отношение универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро. Постоянная Больцмана – это универсальная газовая постоянная, отнесённая к одной молекуле:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Единицей энтропии является 1 Дж/(моль · К).



Людвиг Больцман
(1844–1906)

Уравнение Больцмана характеризует энтропию как *меру термодинамической вероятности состояния веществ и систем*. Но наиболее вероятным является состояние с большей степенью хаотичности или неупорядоченности в системе.

Рассмотрим это более подробно, проведя следующий эксперимент. Выберем процесс, в ходе которого не происходит выделение или поглощение теплоты, чтобы исключить влияние энтальпийного фактора. Примером такого процесса является расширение разреженного газа. На рисунке 25 изображён сосуд, состоящий из двух колб. Колбы соединены друг с другом трубкой, снабжённой краном. Пусть в первой колбе — гелий, а во второй колбе — неон. Если открыть кран, то газы начнут самопроизвольно смешиваться в результате диффузии.



Рис. 25. Эксперимент по смешиванию газов: *a* — исходное состояние системы, когда кран закрыт; *b* — состояние, в которое приходит система после открывания крана

После смешивания газы окажутся в состоянии с большей степенью беспорядка, чем до смешивания. Но именно это состояние оказывается наиболее вероятным. Следовательно, после смешивания газы обладают большей энтропией.

Чтобы более наглядно показать, как связаны энтропия и термодинамическая вероятность, представим себе, что в колбе № 1 всего четыре молекулы какого-либо газа (обозначим их *a*, *b*, *c* и *d*), а в колбе № 2 молекул нет. Есть несколько вариантов распределения молекул в сосуде после открывания крана (табл. 12).

Как видите, макросостоянию, когда все четыре молекулы находятся в одном из сосудов, соответствует два микросостояния, а макросостоянию, когда две молекулы находятся в одном сосуде, а две других — в другом, или одна из молекул — в одном сосуде, а три — в другом, соответствует 14 ($4 + 6 + 4$) микросостояний. Логично предположить, что вероятность состояния системы, когда все молекулы находятся в разных сосудах, больше. Такое распределение частиц менее упорядоченное, чем то, когда все молекулы находятся в одном из сосудов, в нём большая степень беспорядка. Таким образом, термодинамическая вероятность выше в случае состояния с большей степенью беспорядка. Следовательно, состояние с большей степенью беспорядка обладает и большей энтропией.

Таблица 12. Распределение молекул в эксперименте по смешиванию газов

Состояние		Способы реализации		Число способов реализации данного состояния, W
Число молекул в колбе № 1	Число молекул в колбе № 2	Молекулы в колбе № 1	Молекулы в колбе № 2	
0	4	—	a, b, c, d	1
1	3	a	b, c, d	4
		b	a, c, d	
		c	a, b, d	
		d	a, b, c	
2	2	a, b	c, d	6
		a, c	b, d	
		a, d	b, c	
		b, c	a, d	
		b, d	a, c	
		c, d	a, b	
3	1	b, c, d	a	4
		a, c, d	b	
		a, b, d	c	
		a, b, c	d	
4	0	a, b, c, d	—	1
Всего вариантов распределения				16



Энтропия — это мера неупорядоченности в системе.

Задание. Подумайте, в каком случае больше значение энтропии: у веществ в кристаллическом или в газообразном состоянии? Как это объяснить? Свой ответ проверьте по таблице 13.

В химической реакции всегда происходит изменение энтропии. Именно это *изменение энтропии*, наряду с *изменением энтальпии*, необходимо учитывать, если требуется предсказать, возможно ли самопроизвольное осуществление той или иной химической реакции. Однако прежде чем мы обсудим соотношение между изменениями энтропии и энтальпии и возможность самопроизвольного протекания реакции, необходимо познакомиться со вторым законом термодинамики.

Второй закон термодинамики. Первый закон термодинамики утверждает, что, хотя между системой и её окружением возможна передача энергии, энергия никогда не создаётся и не исчезает. Этот закон накладывает на химические и физические превращения требование сохранения энергии.

Второй закон термодинамики утверждает:

Все самопроизвольно протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и её окружения.

Вернёмся к эксперименту со смешиванием газов (см. рис. 25). В этом процессе не происходит изменения энергии, не выделяется и не поглощается теплота. Суммарная энтальпия газов до и после смешивания совершенно одинакова. Однако смешивание приводит к более хаотическому распределению частиц, к состоянию с большей энтропией. Вероятность равномерного распределения молекул газа по всему объёму системы из двух колб намного выше, чем вероятность их скопления в какой-то одной колбе. Если открыть кран, газы перемешиваются и процесс их самопроизвольного сжатия или неравномерного распределения в системе становится практически невероятным.

Второй закон термодинамики, возможно, является одним из наиболее общих положений всей науки в целом. Существует много различных формулировок этого закона, например:

- При самопроизвольных процессах в системах, имеющих постоянную энергию, энтропия всегда возрастает (Р. Клаузиус).
- Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы (Э. Ферми).
- Каждый физический или химический процесс в природе происходит таким образом, чтобы увеличивалась сумма энтропии всех тел, которые принимают участие в этом процессе (М. Планк).

Но главная мысль всех этих формулировок заключается в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит *постоянное возрастание степени беспорядка*, то есть энтропии.

Из второго закона термодинамики следует, что для любых самопроизвольных процессов

$$\Delta S_{\text{полн}} > 0$$

где полное (суммарное) изменение энтропии в результате химического или физического превращения определяется выражением:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{окружение}}$$

Изменения энтропии в химических реакциях. Энтропия одного моля вещества в его стандартном состоянии при соответствующей температуре называется *стандартной молярной энтропией*. Стандартная молярная энтропия обозначается символом S° и имеет размерность Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

В таблице 13 указаны стандартные молярные энтропии некоторых веществ при температуре 25 °С. Энтропия любого фиксированного количества вещества увеличивается в такой последовательности:

Твёрдое вещество → Жидкость → Газ

Таблица 13. Значения стандартной молярной энтропии некоторых веществ S° (298 К)

Твёрдые вещества	S° (298 К) Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Жидкие вещества	S° (298 К) Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Газообразные вещества	S° (298 К) Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
С (алмаз)	2,4	H ₂ O	69,9	H ₂	131,0
Cu	33,1	Hg	76,0	CH ₄	186,2
CaO	38,1	Br ₂	156,6	O ₂	205,0
KCl	82,6	C ₂ H ₅ OH	160,7	CO ₂	213,6
CaCO ₃	88,0	C ₆ H ₆	173,3	Cl ₂	233,0
KClO ₃	143,0	CHCl ₃	201,8	NO ₂	239,9

Отметим, что стандартные молярные энтропии простых веществ *не равны нулю*.

Изменение стандартной молярной энтропии в химической реакции определяется уравнением:

$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ} (\text{продукты}) - \sum S^{\circ} (\text{реагенты})$$

Основные понятия

Термодинамическая вероятность • Макросостояние • Микросостояние • Энтропия • Второй закон термодинамики • Стандартная молярная энтропия

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры процессов, в ходе которых, на ваш взгляд, происходит возрастание энтропии.
- ▲ 2. Сравните энтропию льда, водяного пара, жидкой воды. Обоснуйте свой ответ.
- 3. Приведите примеры эндотермических реакций, в ходе которых происходит увеличение энтропии. Обратите внимание, как влияет повышение температуры на ход этих реакций.
- 4. Как меняется энтропия в ряду: $\text{O}-\text{O}_2-\text{O}_3$ (от атомарного кислорода к молекуле озона)? Поясните свой ответ.
- 5. Используя данные таблицы 12, вычислите изменение стандартной энтропии в ходе реакций:
 - а) $\text{CH}_4 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) = \text{CO}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$
 - б) $\text{CaCO}_3 (\text{тв.}) = \text{CaO} + \text{CO}_2$
 - в) $\text{KClO}_3 (\text{тв.}) = \text{KCl} (\text{тв.}) + 1,5\text{O}_2 (\text{г.})$
- 6. Рассмотрите ещё раз рисунок 25. Предположим, что в колбе № 1 находится газ, а в колбе № 2 — вакуум, кран закрыт. Что произойдёт после того, как кран открыть? Сопровождается ли процесс, который произойдёт, тепловым эффектом? Как это можно доказать?



Что такое энтальпия и энтропия? Являются ли они функциями состояния?

К чему стремится всякая система: к достижению минимума или максимума потенциальной энергии?

В чём заключается сущность второго закона термодинамики?

Итак, для того чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, следует учитывать два фактора — *энергию* и *энтропию*.

- Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению минимума своей потенциальной энергии. В химических системах при осуществлении реакций в условиях постоянного давления изменение энергии определяется *изменением энтальпии*. В экзотермических реакциях система теряет энергию до тех пор, пока полная энтальпия системы не достигнет минимума.

- Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению состояния, характеризующегося максимальной степенью беспорядка, то есть *энтропии*.

Например, в экзотермических реакциях (горения) изменение энтальпии оказывает более существенное влияние, чем *изменение энтропии*. Движущей силой этой реакции является изменение энтальпии. А в эндотермических реакциях преобладающую роль играет *изменение энтропии*. Эти реакции протекают самопроизвольно, несмотря на то что система поглощает энергию.

Можно ли сбалансировать оба указанных выше фактора и учесть одновременно действие каждого из них?

Это позволяет сделать особая термодинамическая функция состояния, которая называется *энергией Гиббса* (G) и определяется с помощью уравнения:

$$G = H - T \cdot S$$

где G — энергия Гиббса, H — энтальпия, T — абсолютная температура в кельвинах, S — энтропия.

Так как энтальпию невозможно измерить непосредственно (напомним, что $H = U + pV$), то и энергию Гиббса определить непосредственно невозможно. Поэтому, так же как и в случае с энтальпией, есть смысл рассматривать изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Суммарное изменение энтропии при протекании самопроизвольного процесса равно сумме изменения энтропии системы и изменения энтропии окружения системы:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{окружение}} \quad (2)$$

Изменение энтропии в системе, где происходит химическая реакция, определяется уравнением

$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ} (\text{продукты}) - \sum S^{\circ} (\text{реагенты}) \quad (3)$$

а изменение энтропии окружения — уравнением

$$\Delta S_{\text{окружение}} = -\Delta H/T \quad (4)$$

Тогда уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} - \Delta H/T \quad (5)$$

Если умножить последнее уравнение на $-T$, получим:

$$-T\Delta S_{\text{полн}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{система}} \quad (6)$$

Член $-T\Delta S_{\text{полн}}$ определяет изменение энергии Гиббса реакционной системы:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{полн}} \quad (7)$$

Это и позволяет записать уравнение (2) в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔG , ΔH и ΔS относятся к реакционной системе.

Таким образом, изменение энергии Гиббса учитывает изменение энтальпии и изменение энтропии реакционной системы. В уравнении (1) ΔH называют **энтальпийным фактором**, а произведение $T \cdot \Delta S$ — **энтропийным фактором**. В связи с тем что значения энтальпии и энтропии зависят только от температуры, это уравнение справедливо только при постоянной температуре.

Отметим, что энтропийный фактор включает в качестве множителя абсолютную температуру. Этот множитель позволяет учесть, что при высоких температурах системы более неупорядочены, чем при низких температурах.

Из второго закона термодинамики (см. § 13) следует, что для самопроизвольного осуществления реакции требуется, чтобы полное изменение энтропии в реакционной системе и её окружении ($\Delta S_{\text{полн}}$) было положительным. Поскольку абсолютная температура всегда принимает только положительные значения, из уравнения (1) следует, что для самопроизвольной реакции изме-



Джозайя Гиббс
(1839–1903)

нение энергии Гиббса (ΔG) должно иметь отрицательное значение: $\Delta G < 0$.

Другими словами, если самопроизвольная реакция осуществляется при постоянной температуре и постоянном давлении, энергия Гиббса системы должна уменьшаться.

В расчётах чаще всего пользуются значениями изменения *стандартной энергии Гиббса* (ΔG°), указанной для стандартных условий.



Стандартной молярной энергией Гиббса образования вещества $\Delta_f G^\circ$ называется изменение энергии Гиббса, которым сопровождается образование одного моля вещества из входящих в него элементов в их стандартных состояниях.

Энергия Гиббса измеряется в килоджоулях на моль (кДж/моль). В таблице 14 указаны значения стандартной молярной энергии Гиббса при образовании некоторых соединений.

Таблица 14. Значения энергии Гиббса при образовании некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
CH ₄ (г.)	-50,8	HCl (г.)	-95,2
CO ₂ (г.)	-394,4	H ₂ O (г.)	-228,6
CaCO ₃ (тв.)	-1127,7	H ₂ O (ж.)	-237,3
CuO (тв.)	-129,9	NH ₃ (г.)	-16,7

Ранее отмечалось, что энтальпия образования является мерой устойчивости соединения. Однако об устойчивости соединения гораздо правильнее судить по энергии Гиббса при образовании вещества. Так же, как и значение энтальпии образования веществ, значение стандартной молярной энергии Гиббса при образовании простых веществ равно нулю.

Стандартное изменение энергии Гиббса для химической реакции можно вычислить аналогично тому, как это делалось для вычисления теплового эффекта реакции (см. закон Гесса).

Проблема. Какие выводы можно сделать, зная энергию Гиббса той или иной реакции? Какие выводы можно сделать, зная энергию Гиббса образования того или иного вещества?

Полезная работа. Когда в системе происходит превращение при постоянном давлении, то энергия, передаваемая системой (в виде теплоты) её

окружению, является изменением энтальпии (ΔH). Если представить это изменение энтальпии с помощью уравнения, то видно, что оно выражается в виде суммы энтальпийного (ΔG) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$) факторов:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

В этом уравнении ΔG представляет собой часть изменения энтальпии, которая может использоваться для выполнения полезной работы. Остальная часть изменения энтальпии, которая не может использоваться для этого, соответствует энтропийному фактору ($T \cdot \Delta S$).

Таким образом, *энергия Гиббса — это та часть энергии, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, и которую можно превратить в полезную работу.*

При обратимом процессе работа, которую можно выполнить за счёт химической реакции, максимальна. Она равна взятой с обратным знаком энергии Гиббса реакции: $A_{\max} = -\Delta G$.

Величина A_{\max} определяет так называемую *движущую силу реакции*: чем она больше, тем более полно при данных условиях происходит процесс превращения исходных веществ в продукты реакции.

Термодинамическая осуществимость химических реакций. Химические реакции сопровождаются изменением как энтальпии, так и энтропии. Напомним, что, с позиций термодинамики, самопроизвольная осуществимость процесса зависит от знака ΔG : термодинамически осуществимыми являются реакции, для которых $\Delta G < 0$.

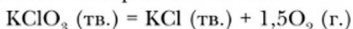
Рассмотрим четыре варианта, которые могут возникнуть при анализе возможности осуществления химических процессов. При этом будем использовать стандартные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

- **Реакции экзотермические, в ходе реакций энтропия возрастает:**

$$\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$$

Осуществлению таких реакций способствует как энтальпийный, так и энтропийный фактор. Действительно, так как значение $T \cdot \Delta S^\circ > 0$, то в целом $\Delta G^\circ < 0$. В ходе реакций энергия выделяется (энтальпийный фактор благоприятен), а система переходит в менее упорядоченное состояние (энтропийный фактор также благоприятен). Это говорит о том, что реакции самопроизвольно осуществимы в данных условиях и необратимы.

Например, термодинамические расчёты энергии Гиббса для реакции разложения бертолетовой соли



показывают следующее:

$$\Delta H^\circ = -45,5 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ = 247,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -45,5 - 298 \cdot 0,2471 \approx -119,1 \text{ кДж/моль}$$

Отрицательное значение ΔG° реакции говорит о том, что разложение бертолетовой соли возможно уже при стандартных условиях, при температуре 25 °С (298 К). При обычных условиях эта реакция сама по себе не происходит, существуют кинетические затруднения. Но уже при незначительном нагревании и при наличии катализатора скорость реакции заметно увеличивается.

Реакции, для которых $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$, имеют как тенденцию к достижению минимума энергии в результате образования более прочных химических связей, так и тенденцию к достижению максимальной неупорядоченности (например, когда в результате реакции происходит образование газообразного вещества. Энтропия газов выше, чем энтропия твёрдых веществ).

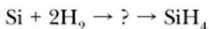
К реакциям такого типа можно отнести многие реакции горения простых и сложных веществ.

- Реакции эндотермические, в ходе реакций энтропия убывает:

$$\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$$

Такие реакции практически не могут быть осуществлены, так как ΔG° таких реакций принимает положительные значения: $\Delta G^\circ > 0$. Осуществлению реакций не способствует ни энтальпийный, ни энтропийный факторы. Поэтому невозможно получить из простых веществ оксиды хлора, оксиды азота (кроме NO), водородные соединения кремния, сурьмы, бора и т. д.

Например, кремний не реагирует непосредственно с водородом — силан SiH_4 получают косвенным путём. Докажем, что попытка синтезировать силан (из кремния и водорода) обречена на неудачу:



$$\Delta H^\circ \approx 34,7 \text{ кДж}, \Delta S \approx -75 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ = 34,7 - 298 \cdot (-0,075) = 57,2 \text{ кДж}$$

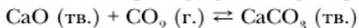
Как видите, ΔG° реакции синтеза силана составляет 57,2 кДж. Повышение или понижение температуры синтеза не даст результата, так как абсолютная величина $T\Delta S^\circ$ остаётся в любом случае отрицательной — такие реакции не могут происходить самопроизвольно.

- Реакции экзотермические, в ходе реакций энтропия убывает:

$$\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтальпийный фактор, но противодействует энтропийный. Знак ΔG° будет зависеть от соотношения этих факторов. Такие реакции обратимы.

В качестве примера рассмотрим реакцию:



$$\Delta H^\circ \text{ С } -178 \text{ кДж, } \Delta S^\circ \text{ С } -160 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ = -178 - 298 \cdot (-0,16) = -130 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение ΔG° говорит о преобладании энтальпийного фактора. При стандартных условиях реакция осуществляется именно в сторону образования карбоната кальция.

При повышении температуры вклад энтропийного фактора будет более существенным, так как возрастает абсолютная величина энтропийного фактора $T \cdot \Delta S^\circ$. С ростом температуры абсолютная величина ΔG° будет уменьшаться, затем достигнет нуля и, наконец, поменяет знак на противоположный. Тогда будет осуществляться обратная реакция разложения карбоната кальция на соответствующие оксиды.

Обратите внимание, при $\Delta G^\circ = 0$ наступает химическое равновесие, влияние энтропийного и энтальпийного факторов скомпенсировано. Вычислим приблизительное значение температуры, при которой участвующие в реакции вещества будут находиться в равновесии:

$$\Delta G^\circ = 0$$

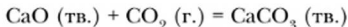
$$\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$$

$$\Delta H^\circ = T \cdot \Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-178}{-0,16} = 1112 \text{ К}$$

$$t = 1112 - 273 = 839 \text{ }^\circ\text{С}$$

Таким образом, при температуре 839 $^\circ\text{С}$ и давлении CO_2 , равном 1 атм, система



будет находиться в равновесии. Разумеется, это приблизительный расчёт, так как термодинамические величины меняются с изменением температуры.

• **Реакции эндотермические, в ходе реакций энтропия возрастает:**

$$\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтропийный фактор, но противодействует энтальпийный, знак ΔG° будет зависеть от их соотношения. Реакции обратимы.

Примером такой реакции может быть разложение карбоната кальция при нагревании на соответствующие оксиды (см. пример выше).

Итак, вычисляя значение ΔG° , можно предсказывать осуществимость той или иной реакции с точки зрения термодинамики.

Основные понятия

Энергия Гиббса • Энтальпийный фактор • Энтропийный фактор

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какими факторами определяется энергия Гиббса?
- ▲ 2. Какую информацию о химической реакции можно получить, вычислив её энергию Гиббса?
- 3. Почему при $\Delta G^\circ > 0$ реакция в данных условиях неосуществима самопроизвольно?
- 4. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ΔG° следующих реакций:
 - а) $\text{CuO (тв.)} + \text{NH}_3 \text{ (г.)} \rightarrow \text{Cu (тв.)} + \text{N}_2 \text{ (г.)} + \text{H}_2\text{O (ж.)}$
 - б) $\text{NH}_3 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{NO (г.)} + \text{H}_2\text{O (г.)}$
 - в) $\text{N}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{NO (г.)}$
 - г) $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (ж.)} + 3\text{H}_2 \text{ (г.)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (ж.)}$
- 5. В ходе некоторой эндотермической реакции энтропия возрастает. Расчёт ΔG° показал, что при обычных условиях она неосуществима. Означает ли это, что данная реакция невозможна в принципе? Что может сделать возможным её осуществление?

О термодинамике неравновесных процессов (Дополнительный материал к главе 4)

Можно ли Вселенную рассматривать как изолированную систему? Р. Клаузиус отразил первый и второй законы термодинамики в такой фразе: «Энергия мира остаётся постоянной; энтропия стремится к максимальному значению».

В 1872 г. Л. Больцман установил, что возрастание энтропии обусловлено переходом системы из менее вероятного состояния в более вероятное. Тогда эволюция любой замкнутой системы происходит в направлении наиболее вероятного перераспределения энергии. На основании этого можно предположить, что все виды энергии во Вселенной в конце концов перейдут в энергию теплового движения, равномерно распределённую по веществу. Тогда все процессы, обусловленные переносом энергии, массы, заряда, прекратятся; Солнце и звёзды в какой-то момент израсходуют запасы энергии, излучив её во всех направлениях. Все существующие в природе перепады температур

выравниваются, все тела приобретут некоторую одинаковую среднюю температуру. При этом полная энергия Вселенной сохранится, но вся жизнь исчезнет. Вселенная придёт к состоянию «тепловой смерти».

Неужели Вселенная обречена? Пессимистическая гипотеза тепловой смерти Вселенной прежде всего основана на предположении, что второй закон термодинамики применим ко всем системам, во всех точках пространства, в любой момент времени. Но есть ли какие-то контраргументы? Оказывается, есть.

- Второй закон термодинамики получен обобщением данных наблюдений и опытов, относящихся к ограниченным (пусть и очень большим) системам. Для распространения этого закона на всю Вселенную нет достаточных оснований.

- Вселенная не является изолированной системой.

- За счёт существующих взаимодействий, в первую очередь гравитационных, огромную роль в эволюции отдельных областей Вселенной играют флуктуации (случайные изменения), не учитываемые классической термодинамикой.

Большой вклад в развитие альтернативных взглядов на формирование Вселенной внесли работы бельгийского учёного И. Пригожина. Его исследования проводились в рамках науки, получившей название **синергетика**. За исследования в области термодинамики неравновесных процессов Пригожину присуждена Нобелевская премия по физике в 1977 г.

Синергетика предлагает новый подход к исследованиям в различных областях, она заставляет взглянуть на мир и на все процессы, в нём происходящие, как на единую открытую систему, где всё взаимосвязано, взаимозависимо. Синергетика не только объединяет разные научные дисциплины, но и даёт возможность изучать с единой точки зрения процессы самоорганизации систем.

Рассмотрим систему, далёкую от равновесности, с большими перепадами температур и концентраций. Поместим смесь двух газов в сосуд, стенки которого имеют разные температуры. Оказывается, что один из газов (более тяжёлый) соберётся у холодной стенки, а другой — у горячей. То есть из неупорядоченной смеси получается система с высокой степенью упорядоченности. Этот метод использовали для разделения изотопов урана при производстве атомного оружия.

Таким образом, неравновесность служит источником упорядоченности!

В галактиках из облаков межзвёздного газа непрерывно образуются звёзды. Облако газа в начальный момент формирования звезды находится в сильно неравновесном состоянии. Вследствие локальных флуктуаций (изменений) плотности система развивается во времени. Меняется энергия частиц, их концентрация, и первоначально однородное межзвёздное вещество разделяется



**Илья Романович
Пригожин**
(1917–2003)

на части — внешнюю, охлаждающуюся при расширении, и внутреннюю, сжимающуюся под действием гравитационных сил. Внутренняя часть звезды разогревается, в ней начинается термоядерная реакция, происходит изменение химического состава. Таким образом, звёзды являются источниками новых веществ во Вселенной, они пополняют ими межзвёздную среду, и это в свою очередь даёт жизнь новым звёздам. Звёзды и межзвёздная среда включены в устойчивый циклический процесс взаимного перехода.

Выводы

1. Химические реакции — это процессы превращения одних веществ в другие. Их можно классифицировать по разным критериям: по тепловому эффекту (экзотермические, эндотермические), по признаку изменения степеней окисления (электрохимические и электростатические), по признаку обратимости (обратимые и необратимые), по числу фаз в системе (гомогенные и гетерогенные), по способу воздействия на скорость реакции (каталитические, фотохимические и т. д.) и др.
2. В химической термодинамике используются термодинамические функции — внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса и др.
3. Тепловой эффект химической реакции (при постоянном давлении) можно оценить по изменению энтальпии (ΔH). В экзотермической реакции $\Delta H < 0$, в эндотермической — $\Delta H > 0$.
4. В термохимических расчётах используется закон Гесса: тепловой эффект зависит от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса. Он даёт возможность рассчитать тепловой эффект реакции, который будет равен сумме значений энтальпии образования продуктов реакции за вычетом суммы значений энтальпии образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.
5. Для оценки возможности осуществления самопроизвольного процесса необходимо учитывать изменение энтропии в системе. Энтропия — термодинамическая функция, мера вероятности состояния веществ и систем.
6. Изменение энергии Гиббса в системе определяется уравнением: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Самопроизвольно при данных условиях могут осуществляться только те процессы, в результате которых $\Delta G < 0$. При $\Delta G = 0$ устанавливается химическое равновесие. Энергия Гиббса позволяет предсказывать направление осуществления реакции.

Глава 5. Кинетические понятия и закономерности протекания химических реакций

§15

Скорость химических реакций и факторы, влияющие на неё



По учебникам для 8 и 9 классов повторите темы «Химические реакции» и «Закон сохранения массы и энергии».

Дайте определения понятиям: «химическая реакция», «молярная концентрация», «активные соударения», «тепловой эффект реакции», «скорость химической реакции», «катализаторы».

Раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций, называется **химической кинетикой**.

Математическое выражение для скорости химических реакций дал в 1850 г. немецкий химик Л. Вильгельми. Исследуя действие кислот на тростниковый сахар, он сделал вывод, что количество сахара, распадающегося в единицу времени на глюкозу и фруктозу, пропорционально концентрации исходного раствора сахара.



Скорость химической реакции определяется изменением количества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объёма (для гомогенных систем) или на единице поверхности (для гетерогенных систем).

Для гомогенных систем, в которых реакции протекают во всём объёме системы:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} \quad (1)$$

где v — скорость химической реакции, Δn — изменение количества вещества, V — объём системы, Δt — интервал времени, в котором определяют скорость реакции.

Скорость реакции — величина положительная, поэтому знак « \pm » перед дробью даёт возможность выбора: «+» — если скорость реакции определяется по изменению количества продукта реакции; «-» — если скорость определяется по изменению количества исходного вещества.

Отношение количества вещества к объёму системы есть не что иное, как *молярная концентрация* данного вещества (c). Тогда при постоянном объёме системы равенство (1) принимает вид:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (2)$$

Для гетерогенных систем, в которых реакция протекает на поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \quad (3)$$

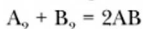
где S — площадь поверхности раздела фаз, на которой идёт химическая реакция.

Скорость химической реакции, как правило, выражается в моль/(л · с) для гомогенных систем и в моль/(м² · с) для гетерогенных систем.

Так как скорость реакции изменяется со временем (по мере расходования реагентов скорость реакции обычно снижается), можно вычислить только среднюю скорость реакции в определённом временном интервале Δt .

Активированный комплекс. Химическая реакция происходит только при контакте, при столкновении частиц реагирующих веществ (молекул, ионов, радикалов и т. д.). Однако не всякое столкновение частиц приводит к их преобразованию и к перегруппировке атомов. Если при столкновении частицы не обладают достаточной энергией, то столкновение будет «неэффективным», упругим, подобным столкновению бильярдных шаров. Если же энергия частиц будет достаточно высока, то столкновение будет «эффективным», в результате чего возникнет **активированный комплекс**, произойдёт перераспределение электронной плотности, перегруппировка атомов, и образуются новые частицы — частицы продуктов реакции.

Рассмотрим такой процесс на примере реакции (рис. 26):



Если молекулы A_2 и B_2 обладают достаточной энергией, то при их столкновении сначала образуется активированный комплекс. Далее происходит перераспределение электронной плотности, активированный комплекс распадается на две молекулы AB. Активированный комплекс существует очень короткое время (от 10^{-11} до 10^{-14} с).

Проблема. Почему столкновение частиц будет эффективным и приведёт к осуществлению реакции только тогда, когда частицы будут обладать достаточной энергией?

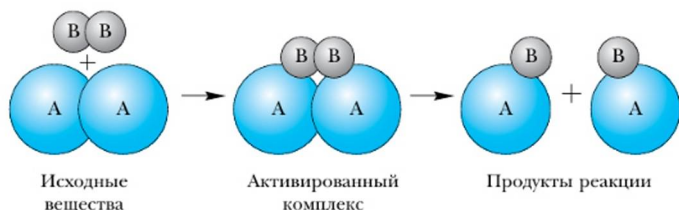


Рис. 26. Схема процесса взаимодействия частиц в ходе реакции

Активированный комплекс возникнет только в том случае, если в момент столкновения молекулы будут обладать достаточной энергией – *энергией активации*, за счёт которой можно преодолеть отталкивание электронных оболочек и «запустить» процесс перераспределения электронной плотности.

Энергия активации (E_a) – средняя избыточная энергия (по сравнению со средней энергией движения), которой должны обладать реагирующие частицы (атомы, молекулы), чтобы преодолеть энергетический барьер, разделяющий в химической реакции реагенты (исходное состояние) и продукты (конечное состояние).

Схематически соотношение суммарной теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции можно изобразить в виде энергетической диаграммы реакции. На рисунке 27 представлена такая диаграмма для экзотермической реакции.

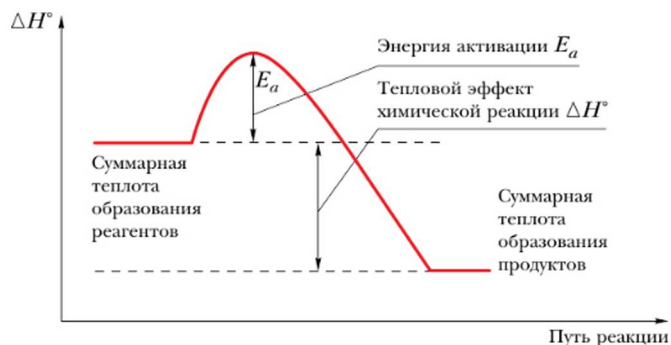


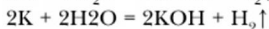
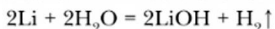
Рис. 27. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

мической реакции. Как видим, при протекании реакции преодолевается энергетический барьер — энергия активации для образования активированного комплекса.

Влияние на скорость реакции различных факторов

1. Влияние природы реагирующих веществ

Даже однотипные реакции при одних и тех же условиях протекают с различной скоростью в зависимости от природы реагирующих веществ. Например, сходные реакции щелочных металлов с водой протекают с разной скоростью. Литий взаимодействует с водой более спокойно, а калий — бурно, с обязательным воспламенением выделяющегося водорода:



Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.

В две пробирки поместите 2–3 кусочка цинка. В одну пробирку добавьте раствор соляной кислоты, а в другую — уксусной кислоты той же концентрации. Поясните, что вы наблюдаете. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Влияние концентрации реагирующих веществ (для гомогенных систем)

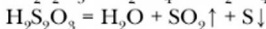
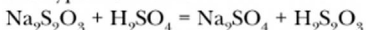
С увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает, так как увеличивается количество частиц реагирующих веществ в единице объёма и, следовательно, возникает больше столкновений между такими частицами, в том числе и эффективных.



Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

В одну пробирку внесите 1–2 капли 0,5 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 4 капли дистиллированной воды, в другую — 6 капель раствора тиосульфата натрия. Затем в каждую из пробирок по возможности одновременно добавьте по 1 капле 0,5 М раствора серной кислоты. В какой из пробирок быстрее произошли изменения и почему?

Реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой выражается уравнениями:



В осадок выпадает сера, сначала появляется слабая опалесценция, а затем наблюдается постепенное помутнение.

3. Влияние изменения температуры

Проблема. Как и почему под влиянием температуры будет изменяться скорость химической реакции?

При повышении температуры скорость большинства реакций существенно увеличивается: частицы реагирующих веществ получают большую энергию, следовательно, возрастает доля частиц, у которых энергия больше или равна энергии активации. В таком случае не только возникает больше столкновений между частицами, но и существенно увеличивается доля эффективных столкновений.

Количественно влияние изменения температуры на скорость гомогенных реакций можно охарактеризовать, используя *правило Вант-Гоффа*.



При повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в среднем в 2–4 раза.

Это правило можно выразить формулой:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\Delta t / 10}$$

где v — скорость реакции в нагретой или охлажденной системе, v_0 — скорость при исходной температуре, γ — температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличится скорость данной реакции при нагревании на 10 °С, $2 \leq \gamma \leq 4$.

Использование правила Вант-Гоффа имеет ряд ограничений. Оно выполняется при температурах, близких к стандартным условиям, а сам температурный коэффициент может изменяться в зависимости от температуры.

Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры также выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

где k — константа скорости данной реакции, A — некоторый коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный коэффициент), зависящий от природы реагирующих веществ, e — основание натуральных логарифмов, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в кельвинах.



Зависимость скорости реакции от температуры. Внесите в две конические пробирки по 2 капли 0,5 М раствора тиосульфата натрия и по 4 капли дистиллированной воды. Одну из пробирок опустите на несколько минут в стакан с холодной водой, другую — в стакан с горячей водой, а затем добавьте в обе пробирки по 1 капле 0,5 М раствора серной кислоты. Отметьте мгновенное образование осадка серы в нагретой пробирке и очень медленное его образование в охлажденной пробирке.

Многие реакции, осуществимые термодинамически, не могут быть осуществлены при обычных условиях без присутствия катализаторов. Влияние катализаторов на скорость реакции будет рассмотрено в § 17.

Основные понятия

Химическая кинетика • Скорость химической реакции • Активированный комплекс • Энергия активации • Факторы, влияющие на скорость реакции

Вопросы и задания

1. Чем определяется скорость химических реакций? В каких единицах она измеряется?
2. Почему не все столкновения между частицами приводят к возникновению химической реакции?
3. Что такое энергия активации? Подумайте, от каких факторов она зависит.
4. Какие ограничения имеет использование правила Вант-Гоффа?
5. Взаимодействие какого из галогенов с серой будет происходить с большей скоростью: хлора, брома или фтора? Почему?
6. Средняя скорость некоторой реакции во временном интервале 10 мин равна $0,01 \text{ моль} / (\text{л} \cdot \text{с})$. Какова будет концентрация одного из продуктов реакции через 10 мин после начала реакции?
7. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры на 30°C скорость реакции возросла: а) в 27 раз; б) в 64 раза?

§16

Закон действующих масс



Чем определяется скорость химической реакции?

От каких факторов зависит скорость химической реакции?

Как изменяется скорость реакции при повышении концентрации реагирующих веществ? Ответ мотивируйте.

С увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает, потому что возрастает число частиц реагирующих веществ в единице объёма и, следовательно, возникает больше столкновений между такими частицами, в том числе и эффективных.

Сравните, например, горение серы на воздухе и в чистом кислороде.



Горение серы на воздухе и в кислороде. (Опыт проводится под тягой.) В ложку для сжигания веществ положите небольшое количество серы и внесите в пламя. Наблюдайте характер пламени. Затем быстро поместите горящую серу в колбу с кислородом. Обратите внимание на характер горения. Сделайте выводы.

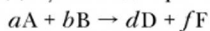
На воздухе сера сгорает достаточно медленно. Если опустить горящую серу в сосуд с кислородом, пламя становится ярким, вещество сгорает намного быстрее.

Количественно зависимость между скоростью реакции и концентрацией определяется *кинетическим законом действующих масс*.

При постоянной температуре скорость данной реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских учёных К. Гульдберга и П. Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 гг. Этими исследователями было экспериментально доказано, что скорость реакции пропорциональна произведению «масс реагентов в реакции», то есть «действующих масс».

Допустим идёт реакция, описываемая уравнением:



где A, B, D, F — некоторые вещества в газовой фазе; a, b, d, f — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

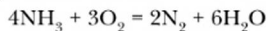
Тогда математическое выражение закона действующих масс (так называемое *кинетическое уравнение*) примет вид:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

где $c(A)$ и $c(B)$ — молярные концентрации веществ A и B; k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости* данной реакции.

Следует заметить, что в таком виде закон действующих масс выполняется для простых гомогенных реакций. В гетерогенных реакциях, происходящих на поверхности раздела фаз, концентрация твёрдого вещества, реагирующего с газом или с раствором, остаётся постоянной, поэтому в кинетическое уравнение не включается.

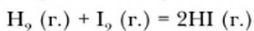
Стехиометрические коэффициенты и показатели степеней концентраций в кинетическом уравнении совпадают в редких случаях. Дело в том, что уравнение реакции отражает результат взаимодействия веществ, а само взаимодействие часто происходит многостадийно. Так, например, в реакции горения аммиака



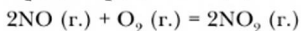
просто невероятно столкновение одновременно четырёх молекул аммиака и трёх молекул кислорода (всего семи молекул). Поэтому кинетическое уравнение

$$v = k \cdot c^4(\text{NH}_3) \cdot c^3(\text{O}_2)$$

не имеет смысла. Со стехиометрическими коэффициентами совпадают показатели степени в кинетическом уравнении, как правило, в тех случаях, когда реакция состоит из одного акта (элементарные, простые реакции). Примерами таких реакций являются:



$$v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

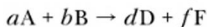


$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$$



Константа скорости реакции — это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, численно равный скорости данной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Действительно, в реакции



при $c(\text{A}) = c(\text{B}) = 1$ моль/л

$$v = k$$



От каких факторов зависит константа скорости реакции?

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, то есть от температуры, давления и т. д., кроме концентрации реагирующих веществ.

Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая служит реакционной поверхностью. Поэтому на скорость таких реакций влияет площадь реакционной поверхности. Скорость гетерогенной реакции также зависит от скорости подвода реагента в зону реакции.

Основные понятия

Закон действующих масс • Кинетическое уравнение • Константа скорости реакции

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое кинетическое уравнение реакции?
- ▲ 2. Что такое константа скорости реакции? От каких факторов она зависит?
- 3. Почему при составлении кинетического уравнения не учитывают твёрдые вещества?

- 4. Почему при сравнении скорости разных реакций сопоставляют не значение скорости той или иной реакции, а значение константы скорости?
- 5. Почему в кинетическом уравнении порядок реакции по тому или иному реагенту далеко не всегда совпадает со стехиометрическими коэффициентами?
- 6. Реакция $A (г.) + B (г.) \rightarrow 2D + F$ осуществляется со скоростью 0,4 моль/(л · мин) при концентрациях A и B, равных 0,4 и 0,5 моль/л соответственно. Вычислите константу скорости этой реакции.
- 7. Преобразуйте приведённые ниже схемы реакций в уравнения. Напишите кинетические уравнения для этих реакций:
 - а) $H_2 (г.) + C_2H_4 (г.) \rightarrow C_2H_6 (г.)$
 - б) $N_2O_4 (г.) \rightarrow NO_2 (г.)$

§17

Катализ и катализаторы



Что такое катализаторы?

Приведите примеры каталитических реакций.

В курсе химии мы часто знакомимся с реакциями, для осуществления которых необходимо наличие особых веществ — *катализаторов*. Вспомним, что же такое катализ и чем он обусловлен.

Термины «катализ», «катализатор» были предложены шведским учёным Й. Берцелиусом.

Катализаторы — вещества, изменяющие скорость реакции, участвующие в промежуточных стадиях реакции, но при этом не расходующиеся. Они восстанавливают свой химический состав после протекания реакции.

Катализ — процесс изменения скорости реакции под действием катализаторов.

Положительные катализаторы, называемые *активаторами*, увеличивают скорость реакции, отрицательные катализаторы, называемые *ингибиторами*, уменьшают скорость реакции.

Катализ может быть гомогенным и гетерогенным. *Гомогенный катализ* — вид катализа, при котором катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, *гетерогенный катализ* — вид катализа, при котором катализатор образует самостоятельную фазу и реакция идёт на поверхности

катализатора. Так, окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI) может происходить с участием катализатора, например NO; реакция осуществляется в газовой фазе. При окислении контактным методом в роли катализатора выступает оксид ванадия (V) V_2O_5 и реакция идёт на поверхности.

Гетерогенный катализ может быть усилен или ослаблен действиями особых веществ — *промоторов* или *каталитических ядов*.

Вещества, которые сами не являются катализаторами, но повышают активность катализатора данной реакции, называются *промоторами*. Например, добавление Al_2O_3 и K_2O повышает активность железного катализатора в ходе синтеза NH_3 .

Каталитические яды — это вещества, снижающие активность катализатора. Попадая на поверхность катализатора, они отравляют его и тем самым выводят из строя. Например, платиновые катализаторы отравляются соединениями серы, селена, теллура.

Проблема. Почему протекание реакции с участием катализатора в несколько стадий оказывается более выгодным?

Катализаторы снижают энергию активации той или иной реакции за счёт изменения пути её протекания и снижения активационных барьеров. Катализаторы участвуют в промежуточных стадиях процесса, причём энергия активации каждой из этих стадий меньше энергии активации процесса без участия

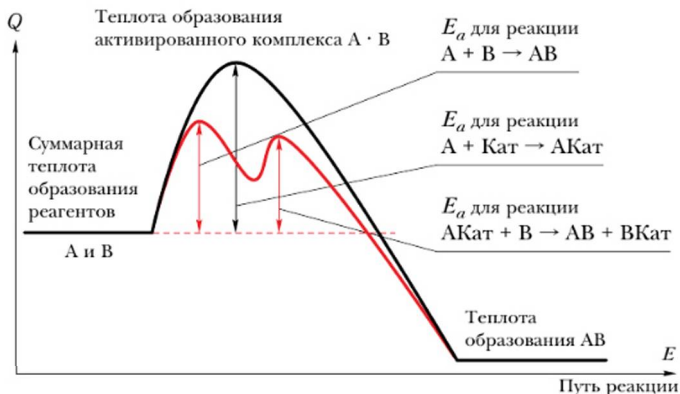
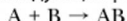
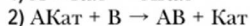


Рис. 28. Энергетическая диаграмма реакции, протекающей с участием катализатора

катализатора. Таким образом, количество частиц реагирующих веществ, которые обладают энергией, достаточной для химического взаимодействия, увеличивается и реакция протекает быстрее. Рассмотрим энергетическую диаграмму следующей реакции (рис. 28):

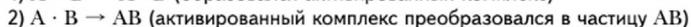


С участием катализатора эта реакция протекает по стадиям:

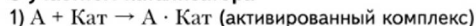


Рассмотрим схемы этих реакций с учётом образования промежуточного комплекса.

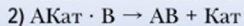
Без катализатора



С участием катализатора

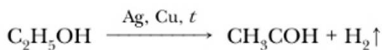
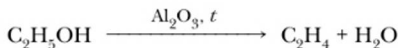


$A \cdot \text{Кат} \rightarrow A\text{Кат}$ (активированный комплекс преобразовался в соединение А с катализатором)



Влияние катализатора на снижение энергии активации можно проиллюстрировать на следующем примере. Для реакции разложения иодоводорода без катализатора $E_a = 168$ кДж/моль, при катализаторе золоте — 105 кДж/моль, при катализаторе платине — 59 кДж/моль.

Важной особенностью многих катализаторов является *селективность* (избирательность). Под влиянием катализаторов реакции могут протекать избирательно с выходом определённых продуктов в зависимости от того или иного катализатора. Например, этанол при нагревании в присутствии оксида алюминия разлагается на этилен и воду, а в присутствии никеля, железа, серебра или меди — на ацетальдегид и водород:



Особую роль играют катализаторы в биологических системах — *ферменты*.



Ферменты — вещества, катализирующие биохимические реакции в организмах.

Ферменты являются полимерами (белками) или комплексами полимеров с низкомолекулярными соединениями. Катализ, осуществляемый под действием ферментов, называется *ферментативным*.

Механизм действия ферментов имеет свою специфику, например включает образование комплекса «активный центр фермента — реагент» по типу «ключ — замок».

В своей трёхмерной структуре фермент содержит полость, в которую входит субстрат (так называется молекула, на которую действует фермент). В этой полости, называемой активным центром, находятся боковые цепи аминокислот, за счёт которых и проводится катализ. Например, фермент рибонуклеаза катализирует гидролиз эфира фосфорной кислоты и рибозы в молекуле РНК. Для такого гидролиза требуются соединения, содержащие кислотные или основные группы, например аминогруппы лизина и связи N—H гистидина.

Многие ферменты значительно активнее неферментативных катализаторов. Например, фермент каталаза снижает энергию активации разложения пероксида водорода в 10 раз, и скорость реакции увеличивается более чем на 10 порядков.

Основные понятия

***Катализаторы • Катализ • Ингибиторы • Промоторы
• Каталитические яды • Ферменты***

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры каталитических реакций, имеющих важное значение в промышленности.
- ▲ 2. Что такое ферменты? Каковы их особенности? Приведите примеры ферментов.
- 3. Приведите пример, когда наличие катализатора приводит к изменению пути осуществления реакции.
- 4. Почему при производстве серной кислоты печной газ, получаемый после обжига серного колчедана, надо тщательно очищать от примесей, особенно от соединений мышьяка?
- 5. Приведите пример, показывающий, что смена катализатора приводит к изменению пути осуществления реакции.

Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье



Приведите примеры обратимых реакций. Как изменяются скорости прямой и обратной реакций в ходе таких процессов?

Что называется химическим равновесием?

Какие факторы влияют на смещение равновесия?

Предположим, что происходит некоторая обратимая реакция. В первый момент, когда только началось взаимодействие исходных веществ, скорость прямой реакции будет максимальной, так как максимальна концентрация исходных веществ, а скорость обратной реакции будет равна нулю. По мере появления продуктов прямой реакции начинается и обратная реакция. Её скорость увеличивается, так как увеличивается концентрация продуктов реакции. Скорость же прямой реакции по мере снижения концентрации исходных веществ начнёт уменьшаться. До каких пор скорость прямой реакции будет уменьшаться, а скорость обратной реакции — увеличиваться? До того момента, когда скорости прямой и обратной реакций станут равны. Наступает *химическое равновесие*.

Это можно увидеть на графике (рис. 29). Допустим, идёт обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons D + E$. На графике показано изменение скорости прямого и обратного процессов. С момента t_1 наступило химическое равновесие, скорости прямой и обратной реакций стали равными: $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$. В результате концентрации реагирующих веществ не изменяются.

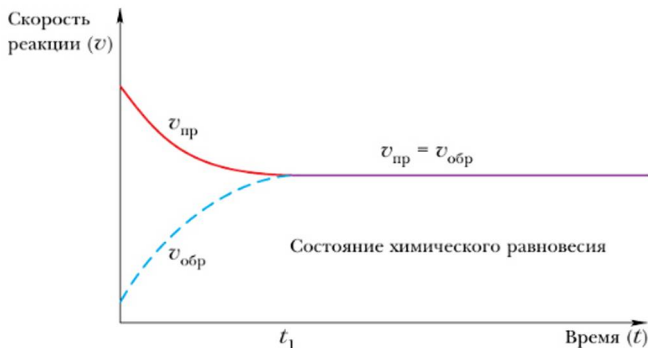


Рис. 29. Изменение скоростей прямой ($v_{\text{пр}}$) и обратной ($v_{\text{обр}}$) реакций



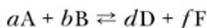
Химическое равновесие — это состояние реакционной системы, при котором в ходе обратимой реакции с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси.

Равновесные концентрации — концентрации веществ в момент равновесия. Обозначаются формулой вещества, заключённой в квадратные скобки. Например, $[N_2] = 2$ моль/л. Это значит, что в некоторой реакции концентрация азота в момент равновесия была 2 моль/л.

Химическое равновесие называют *динамическим*. Этим подчёркивается, что в состоянии равновесия протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменения в системе не заметны.

Количественной характеристикой равновесия служит *константа химического равновесия*.

Рассмотрим кинетический вывод константы равновесия на основе элементарной реакции:



Пусть A, B, D, F — вещества в жидком или газообразном состоянии; a , b , d , f — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \quad (1)$$

Запишем кинетические уравнения для прямой и обратной реакций в состоянии равновесия, допуская, что и прямая, и обратная реакции — простые (элементарные):

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b \quad (2)$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [D]^d [F]^f \quad (3)$$

Выразим скорости реакций в уравнении (1) произведениями константы скорости и концентраций веществ из уравнений (2) и (3):

$$k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b = k_{\text{обр}} [D]^d [F]^f \quad (4)$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций и есть величина постоянная, называемая *константой химического равновесия* (K):

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \quad (5)$$

Выразим константу равновесия через отношение равновесных концентраций из уравнения (4). Для этого поделим обе части уравнения на выражение $k_{\text{обр}} [A]^a [B]^b$:

$$\frac{k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b}{k_{\text{обр}} [A]^a [B]^b} = \frac{k_{\text{пр}} [D]^d [F]^f}{k_{\text{обр}} [A]^a [B]^b} \quad (6)$$

В результате сокращения получим:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b} = K \quad (7)$$

Таким образом, **константа равновесия** равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов прямой реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам) к произведению равновесных концентраций реагентов прямой реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам). Причём установлено, что это справедливо не только для простых, но и для сложных реакций.

Константа равновесия — величина постоянная для каждой обратимой реакции, но зависящая от температуры.



Какую информацию о реакции можно получить, зная значение константы равновесия?

Константа равновесия характеризует соотношение между концентрациями веществ в равновесной системе. Если $K \gg 1$, то это значит, что выше концентрация продуктов прямой реакции, следовательно, равновесие наступило, когда прямая реакция прошла в значительной мере. Наоборот, если $K \ll 1$, то это означает, что обратная реакция «быстро догнала» прямую и выход продуктов прямой реакции невелик.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. При изменении условий происходит смещение химического равновесия. Изменяются концентрации реагирующих веществ, равновесие нарушается. Через некоторое время оно восстанавливается вновь, но уже при другом соотношении концентраций веществ.

Если в результате этих изменений повышаются равновесные концентрации продуктов прямой реакции, то говорят, что равновесие сместилось вправо (\rightarrow). Если повышаются равновесные концентрации исходных веществ прямой реакции, то говорят, что равновесие сместилось влево (\leftarrow).

В 1884 г. французский химик и инженер А. Ле Шателье установил принцип, определяющий влияние различных факторов на равновесие системы. Этот принцип назван **принципом Ле Шателье**.



Анри Луи
Ле Шателье
(1850–1936)

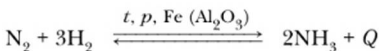


Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабит воздействие.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на смещение равновесия.

1. Изменение температуры

При нагревании равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении системы — в сторону экзотермической. Например, в реакции синтеза аммиака:

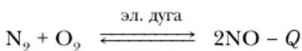


При нагревании происходит смещение равновесия влево, в сторону разложения аммиака.

Проблема. Почему при промышленном получении аммиака температуру не снижают в значительной степени? Ведь в этом случае выход аммиака будет выше.

При охлаждении системы снижаются скорости и прямой, и обратной реакций. Следовательно, надо подбирать *оптимальные условия* проведения реакции, такие, чтобы и скорость реакции, и выход продукта были достаточно высокими.

В реакции синтеза оксида азота (II) нагревание приведёт к смещению равновесия вправо, в сторону эндотермической реакции:

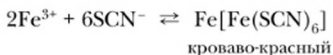


2. Изменение концентраций реагирующих веществ

При увеличении концентрации какого-либо из реагирующих веществ, равновесие смещается в сторону расходования этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.



Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов. В две пробирки налейте по 1 мл раствора хлорида железа(III) и добавьте по несколько капель раствора тиоцианата калия. Наблюдайте образование комплексного соединения железа вишнёво-красного цвета. Реакцию можно выразить уравнением:



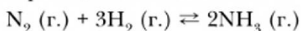
В одну из пробирок добавьте ещё 5–6 капель раствора тиоцианата калия. Сравните окраску растворов в первой и во второй пробирке. Почему окраска второго раствора стала более интенсивной?

3. Изменение давления

Рассмотрим смещение равновесия вследствие изменения такого фактора, как давление (путём уменьшения или увеличения объёма системы). Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объёма системы.

При увеличении давления путём сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, то есть в сторону понижения давления. При уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, то есть в сторону увеличения давления.

В реакции синтеза аммиака:



сокращается объём газообразных веществ (теоретически 4 моль реагентов образуют 2 моль продуктов), следовательно, при повышении давления равновесие смещается в сторону образования аммиака.

В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы.

4. Применение катализатора

Этот фактор не влияет на смещение равновесия, так как катализатор изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции.

Основные понятия

Химическое равновесие • Равновесные концентрации • Константа химического равновесия • Смещение химического равновесия • Принцип Ле Шателье

Вопросы и задания

1. Что называется состоянием химического равновесия?
2. Как изменяется химическое равновесие при изменении внешних условий?
3. Что характеризует константа равновесия? Какой вывод можно сделать, если для некоторой реакции константа равновесия намного меньше 1?
4. Почему катализатор не влияет на смещение химического равновесия?

- 5. Преобразуйте данные схемы в уравнения обратимых реакций и определите, в какую сторону сместится равновесие: а) при повышении температуры; б) при повышении давления.

$$\text{N}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{NO} (\text{г.}) \quad \Delta H^\circ > 0$$

$$\text{SO}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{г.}) \quad \Delta H^\circ < 0$$

$$\text{CaCO}_3 (\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO} (\text{тв.}) + \text{CO}_2 (\text{г.}) \quad \Delta H^\circ > 0$$

$$\text{NO}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (\text{ж.}) \quad \Delta H^\circ < 0$$

$$\text{NO} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{г.}) \quad \Delta H^\circ < 0$$
- 6. Подберите факторы, с помощью которых можно добиться увеличения выхода водорода в реакции:

$$\text{CO} (\text{г.}) + \text{H}_2 (\text{г.}) = \text{CH}_4 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.}) \quad (\Delta H^\circ > 0, \text{ катализатор} - \text{Ni})$$

(преобразуйте данную схему в уравнение обратимой реакции, расставив коэффициенты).
- 7. Равновесие в реакции синтеза иодоводорода

$$\text{H}_2 (\text{г.}) + \text{I}_2 (\text{г.}) = 2\text{HI} (\text{г.})$$

установилось при следующих концентрациях веществ: водорода — 0,8 моль/л, иода — 1 моль/л, иодоводорода — 1,8 моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода и рассчитайте константу равновесия.
- 8. В закрытом сосуде происходит реакция синтеза аммиака из азота и водорода. Как изменится скорость прямой и обратной реакций, если сократить объём сосуда в три раза? Что можно сказать о смещении равновесия в этом случае?

Практическая работа 2

Влияние условий на скорость реакции

Цель работы. Изучить влияние условий на скорость реакции.

Ход работы

- Поместите в одну пробирку кусок железной проволоки длиной около 1 см, в другую — немного железных опилок. Добавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора хлорида меди (II). Что наблюдаете?
- В две пробирки поместите по одной грануле цинка. В одну прилейте 1 мл соляной кислоты (1:3), в другую — 1 мл соляной кислоты (1:10). Где более интенсивно проходит реакция? Почему?
- В пробирку налейте 2 мл раствора пероксида водорода и внесите тлеющую лучинку, не прикасаясь к жидкости. Что наблюдаете? Теперь в эту же

пробирку поместите на кончике шпателя оксид марганца (IV) и внесите тлеющую лучинку. Что наблюдаете? Сделайте вывод.

4. Внесите в пробирку 5 капель 0,001 М раствора иодида калия, 2 капли 0,001 М раствора серной кислоты, 2 капли свежеприготовленного 1%-го раствора крахмального клейстера и 10 капель воды. В другую пробирку внесите по 10 капель растворов иодида калия и серной кислоты (той же концентрации) и 2 капли раствора крахмального клейстера. Содержимое обеих пробирок хорошо перемешайте. Затем по возможности одновременно внесите в обе пробирки по 3 капли раствора пероксида водорода, приготовленного разбавлением пергидроля (1:10). Что наблюдаете? Какой фактор влияет на скорость данной реакции?

5. В две конические пробирки опустите по одной грануле цинка и добавьте 10–15 капель серной кислоты в каждую. Одну из пробирок опустите в водяную баню с горячей водой. По интенсивности выделения пузырьков водорода в обеих пробирках сделайте заключение о влиянии на скорость реакции нагревания.

6. Внесите в две цилиндрические пробирки по 1 мл соляной кислоты (1:3) и опустите в одну из них гранулу цинка, в другую — гранулу олова. Что наблюдаете? Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

7. Опустите по одной грануле цинка в пробирки, содержащие равные объёмы разбавленных кислот одинаковой концентрации: в одной — соляной, в другой — серной и в третьей — уксусной. Наблюдайте происходящие явления. Сделайте вывод.

Составьте отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите ваши действия, наблюдения и приведите уравнения реакций. Сделайте вывод о влиянии различных факторов на скорость химических реакций.

Простые и сложные реакции

(Дополнительный материал к главе 5)

Каждая химическая реакция протекает по определённом механизму. Механизм реакции описывает её путь — последовательность элементарных актов взаимодействия реагентов, через которые она осуществляется.

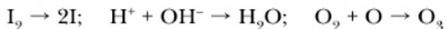
Механизм реакции — это последовательность элементарных стадий процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в продукты реакции.

По механизму реакции подразделяются на простые и сложные.

Простые (элементарные) реакции — это реакции, осуществляющиеся в одну стадию.

Для таких реакций химическое уравнение полностью отражает, какие частицы и в каких соотношениях непосредственно участвуют в элементарном акте реакции.

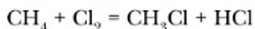
Например, простыми являются реакции:



Большинство химических и все биохимические реакции являются сложными.

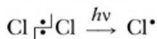
Сложные реакции — это реакции, осуществляющиеся в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.

Например, реакция хлорирования метана является сложной:



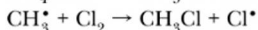
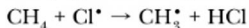
Установлено, что она осуществляется в несколько стадий.

Первая стадия (начало данного процесса) — иницирование цепи. Свет инициирует гомолитическое расщепление молекулы хлора:

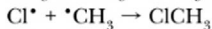
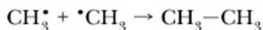


Причина такой избирательности — различная энергия связей C—H и Cl—Cl, значения которой соответственно равны 435 и 242 кДж/моль. Поэтому молекулы хлора легче образуют свободные радикалы.

Вторая стадия — рост (развитие) цепи. Радикалы хлора, обладая избытком энергии, атакуют нейтральные молекулы метана с образованием метильных радикалов (CH_3^\bullet), которые далее атакуют не распавшиеся на первом этапе молекулы хлора с образованием первого продукта замещения хлорметана и новых радикалов хлора:



Третья стадия — обрыв цепи. Происходит исчезновение свободных радикалов из реакционной смеси и прекращение реакции. Это возможно при столкновении радикалов со стенками сосуда, а также при соединении двух радикалов (димеризация радикалов):



Можно «оборвать цепь» с помощью введения специальных веществ — ингибиторов, например в данном случае — NO, гидрохинона и др.

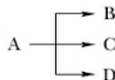
Рассмотренная нами реакция является примером **свободно-радикального замещения**. Такой тип реакций обозначается S_R (от англ. *substitution* — «замещение», R — «радикальное»).

Для сложных реакций общее химическое уравнение отражает только количественную характеристику процесса в целом и не учитывает, какие частицы и в каких соотношениях участвуют в отдельных стадиях процесса. Стадии сложных реакций могут происходить:

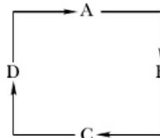
а) последовательно



б) циклически



в) параллельно



В соответствии с этим сложные реакции подразделяются на **последовательные, параллельные, последовательно-параллельные** и **циклические**. Большинство биохимических реакций являются последовательно-параллельными или циклическими многостадийными процессами.

В сложных реакциях скорости отдельных стадий могут резко отличаться друг от друга. В этих случаях скорость сложной реакции в целом будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, так называемой лимитирующей стадии. Поэтому при изучении механизма реакции по кинетическим данным определяют прежде всего кинетические характеристики её лимитирующей стадии.

Выводы

1. Скорость и механизмы реакций изучает химическая кинетика. Скорость реакции определяется изменением количества вещества за единицу времени в единице объёма (для гомогенных систем) или на единице поверхности (для гетерогенных систем). На скорость реакции влияют: природа реагирующих веществ, их концентрация в системе, площадь поверхности, на которой происходит реакция (для гетерогенных систем), температура, наличие катализаторов.
2. Химическое преобразование веществ происходит только в результате эффективного столкновения частиц реагирующих веществ. Такое столкновение приводит к образованию активированного комплекса, который в свою очередь преобразуется в продукты реакции. Энергия, необходимая для перехода веществ в состояние активированного комплекса, — энергия активации.
3. В ходе обратимых реакций устанавливается химическое равновесие — состояние реакционной системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны, а концентрации реагирующих веществ в системе остаются неизменными. Их называют равновесными.
4. Количественно состояние равновесия оценивается константой равновесия. Эта величина — постоянная для каждой

обратимой реакции, но зависит от температуры и природы реагентов.

5. Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабит воздействие (принцип Ле Шателье).

6. На смещение равновесия оказывают влияние следующие факторы: изменение температуры, изменение концентрации исходных веществ, изменение давления.

7. Катализаторы не оказывают влияние на смещение равновесия.

Глава 6. Растворы электролитов. Реакции в водных растворах электролитов. Окислительно-восстановительные реакции

§19

Теория электролитической диссоциации



Какие вещества относятся к электролитам, а какие к неэлектролитам? Приведите примеры.

В чём причина электропроводности электролитов в водных растворах?

Вспомните основные положения теории электролитической диссоциации.

Каков механизм электролитической диссоциации веществ с ионной и ковалентной полярной химической связью?

Важнейшее место среди растворов различных веществ занимают водные растворы электролитов.



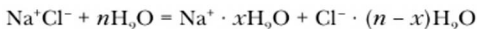
Электролиты — это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

К электролитам относятся *соли, кислоты, основания*. В этих веществах имеются ионные или ковалентные полярные связи. Но даже ионные соединения не проводят электрический ток в твёрдом состоянии, так как ионы в этом случае не свободны, а жёстко фиксированы в узлах кристаллической решётки. При плавлении или растворении этих веществ в воде ионы приобретают подвижность вследствие разрушения кристаллической решётки. Соединения с ковалентным полярным типом связи электропроводны лишь в растворах при наличии полярных растворителей.



Распад электролита на ионы под действием молекул полярного растворителя (например, воды) называется электролитической диссоциацией.

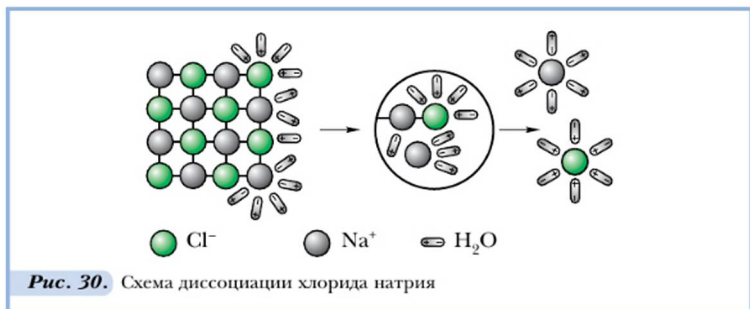
Диссоциация электролитов с ионным и с ковалентным полярным типом связей имеет свои особенности. Например, процесс электролитической диссоциации хлорида натрия можно выразить следующим уравнением:



кристаллы

гидратированные ионы

В водном растворе кристалл хлорида натрия со всех сторон окружён беспорядочно движущимися молекулами воды, которые представляют собой диполи. Водородные связи, существующие между молекулами воды, разрушаются, диполи воды ориентируются относительно ионов на поверхности кристалла: отрицательным полюсом — к катионам Na^+ , положительным полюсом — к анионам Cl^- . В результате ион-дипольного взаимодействия выделяется энергия, способствующая разрушению ионных связей в кристалле и переходу иона из кристалла в раствор. Процесс соединения ионов соли с молекулами воды — *гидратация ионов* — является основной причиной диссоциации электролита. Притянувшиеся к ионам растворимой соли молекулы воды во много раз ослабляют притяжение ионов друг к другу. Происходит разъединение гидратированных ионов (рис. 30).



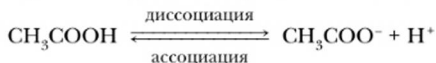
Гидратированные ионы с противоположными знаками могут взаимодействовать друг с другом. Но, так как ионы движутся в растворе вместе с образовавшимися вокруг них гидратными оболочками, сила их взаимодействия ослабляется и они становятся способны к самостоятельному существованию. Сила взаимодействия гидратированных ионов зависит от *диэлектрической проницаемости растворителя*.

Диэлектрическая проницаемость вещества (ϵ) показывает, во сколько раз силы взаимодействия между заряженными частицами в данной среде слабее, чем в вакууме. У воды диэлектрическая проницаемость достаточно высока ($\epsilon = 81$ при $t = 20^\circ\text{C}$), то есть в воде силы притяжения между разноимённо заряженными ионами в 81 раз слабее, чем в вакууме. Для сравнения: диэлектрическая проницаемость воздуха примерно равна 1, этилового спирта — 26, глицерина — 43, бензола — 2,3.

Диссоциация ионных соединений в водных растворах является *необратимым процессом*, то есть соединения с ионным типом связи практически полностью диссоциируют на ионы. Поэтому в уравнениях диссоциации таких электролитов ставится знак равенства или стрелка (\rightarrow).

При растворении в воде полярных молекул, например хлороводорода, вокруг каждой молекулы располагаются диполи воды и возникают межмолекулярные связи. В результате такого межмолекулярного взаимодействия связь в молекуле HCl становится более полярной, а затем превращается в ионную. Происходит *процесс ионизации* молекул и превращение их в ионы. Взаимодействуя с водой, они превращаются в гидратированные ионы и переходят в раствор.

Диссоциация электролитов с ковалентной полярной связью может быть *обратимой* или *необратимой*. Обратный по отношению к диссоциации электролитов процесс — процесс ассоциации:



Распад электролита на ионы в водных растворах доказал шведский химик С. Аррениус, предложивший *теорию электролитической диссоциации*.

Сванте Аррениус, шведский физикохимик, удостоен в 1903 г. Нобелевской премии по химии за создание теории электролитической диссоциации.

Большое значение для создания этой теории имели и работы других учёных: М. Фарадея (именно он ввёл термины «электролит», «ион», «катион», «анион» и т. д.), Р. Клаузиуса, Ф. Кольрауша, Ф. Рауля и Я. Вант-Гоффа.

Ф. Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора и повышение температуры его кипения (по сравнению с чистым растворителем) зависят от растворённого вещества. На основе установленной Раулем закономерности стало возможным определить относительную молекулярную массу растворённых веществ. Но в растворах электролитов эти закономерности, установленные Раулем, не соблюдались. На основе экспериментальных данных можно было предположить, что концентрация вещества в этих растворах больше, чем была в действительности.

В 1882–1883 гг. Аррениус провёл исследования электропроводности разбавленных растворов электролитов. Это исследование было частью его диссертации, которую он защитил в 1884 г., но которую, к сожалению, далеко не все его коллеги оценили по достоинству. Осуществив в 1884–1886 гг. цикл работ по изучению зависимости между химическими свойствами растворов электролитов и их проводимостью, он в 1887 г. предложил всесторонне обоснованную **теорию электролитической диссоциации**. Эта теория имела большое влияние на развитие теоретической химии начала XX в.

Теория Аррениуса, несмотря на её огромное значение, не отвечала на самые главные вопросы: откуда берётся энергия, необходимая для разрыва

молекул или кристаллов электролита? Почему при растворении в воде серной кислоты, щелочей и многих других веществ-электролитов выделяется теплота? Электронная теория строения веществ ещё не сформировалась, а растворитель — воду — С. Аррениус рассматривал как инертную среду, не вступающую во взаимодействие с ионами. Главный недостаток теории С. Аррениуса заключался в том, что он не учитывал природы веществ и всей сложности явлений, протекающих в растворах, рассматривал ионы как свободные, не зависящие от молекул растворителя, частицы.

Преодолеть такие недостатки теории С. Аррениуса помогли работы в области растворов Д.И. Менделеева и И.А. Каблукова. Д.И. Менделеев противопоставил теории Аррениуса свою химическую, или гидратную, теорию растворов. В её основе лежало представление о химическом взаимодействии растворённого вещества с молекулами растворителя. Возникло противоречие в понимании механизма диссоциации, который по-разному трактовали Аррениус и Менделеев. В преодолении кажущегося противоречия обеих теорий большая заслуга принадлежит русскому учёному И.А. Каблукову, который занимался изучением электропроводности растворов. Он впервые высказал предположение о гидратации ионов. Дальнейшее развитие этой плодотворной идеи привело к интеграции теорий С. Аррениуса и Д.И. Менделеева, к созданию современной теории водных растворов электролитов.

Большой вклад в развитие этой теории внесли П. Дебай и Э. Хюккель, которые учли электростатическое взаимодействие ионов в растворе и преодолели трудности, с которыми сталкивалась теория Аррениуса при объяснении свойств сильных электролитов.



Сванте Аррениус
(1859–1927)



**Иван Алексеевич
Каблуков**
(1857–1942)

Вспомним основные положения современной теории электролитической диссоциации.

Основные положения теории электролитической диссоциации

1. Электролиты — сложные вещества (соли, основания, кислоты), водные растворы которых проводят электрический ток.

2. Электролиты в водных растворах самопроизвольно диссоциируют на положительно заряженные ионы — *катионы* и отрицательно заряженные ионы — *анионы*.
3. Наиболее легко диссоциируют вещества с ионной связью, процесс же диссоциации веществ с полярной ковалентной связью происходит сложнее, через гидратацию и последующую ионизацию их молекул, через изменения вида химической связи.
4. Причиной диссоциации электролитов в водных растворах является их взаимодействие с молекулами полярного растворителя — воды и образование гидратированных ионов.
5. Раствор электролитов в целом электронейтрален, так как сумма зарядов положительных ионов равна сумме зарядов отрицательных ионов.
6. Электролиты подразделяются на сильные и слабые. Сильные электролиты диссоциируют на ионы практически необратимо. Электролитическая диссоциация слабых электролитов обратима.
7. Под действием электрического тока ионы в растворе приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы — катионы — движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы — анионы — направляются к аноду.

Уточним свойства оснований, кислот и солей в свете теории электролитической диссоциации (табл. 15).

Таблица 15. Основные свойства электролитов в водных растворах

Основания	Кислоты	Соли
Электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуется только один вид анионов — гидроксид-анионы OH^-	Электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуется только один вид катионов — катионы водорода H^+ (катионы гидроксония H_3O^+)	Электролиты, диссоциирующие в водном растворе на катионы металлов и анионы кислотных остатков
$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CaOHCl} = \text{CaOH}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$

Среди электролитов очень важное место в познавательном и практическом плане занимают *кислоты и основания*.

Понятия «кислота» и «основание» сформировались в XVII в. Однако содержание этих терминов неоднократно пересматривалось. Существует несколько теорий кислот и оснований. Обычно мы пользовались определениями кислот и оснований *с позиции теории электролитической диссоциации* (см. табл. 15).

Проблема. Почему, кроме теории электролитической диссоциации, для рассмотрения кислотно-основных взаимодействий понадобились другие теории?

Помимо водных, существует множество разных неводных растворов, описать и объяснить свойства которых теория электролитической диссоциации не могла, так как она применима только для изучения водных растворов. Стали появляться другие теории, несколько иначе рассматривающие кислоты и основания. Одной из распространённых теорий стала *протолитическая теория кислот и оснований* (см. Дополнительный материал к главе 6).

Основные понятия

Электролиты • Электролитическая диссоциация • Анионы и катионы • Кислоты и основания как электролиты • Теория электролитической диссоциации

Вопросы и задания

1. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов: Ca(OH)_2 ; HNO_3 ; H_2CO_3 ; H_2SO_4 ; KHCO_3 ; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
2. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов: Al(OH)Cl_2 ; K_2HPO_4 ; Na_2S ; $\text{Mg(HCO}_3)_2$; H_2SO_3 ; Sr(OH)_2 . Какие из них образуют гидроксид-ионы?
3. Какое значение и смысл имеют сокращённые ионные уравнения реакций электролитов, протекающих в водных растворах? Приведите примеры и дайте объяснения.
4. Перечислите основные положения теории электролитической диссоциации и подтвердите их примерами.
5. В чём смысл и значение теории протолитического равновесия? Найдите генетическую связь этой теории с теорией электролитической диссоциации.
6. Сопоставьте процесс кислотно-основного взаимодействия с окислительно-восстановительным процессом. В чём их сходство и различия?

§20

Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации



Что называется степенью диссоциации? От каких факторов она зависит?

Как классифицируют электролиты по величине степени диссоциации?

Какие из указанных электролитов являются сильными, а какие — слабыми: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2CO_3 , CuSO_4 , H_2SO_4 , CH_3COOH , HF , H_2S ?

В 9 классе вы получили первые представления о сильных и слабых электролитах и знаете, что способность веществ к диссоциации характеризуется значением *степени диссоциации*. Это одно из важнейших понятий теории электролитической диссоциации. Вспомним суть и определение этого понятия.



Степень диссоциации (α) — это отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы ($n_{\text{расп}}$), к количеству вещества электролита, поступившего в раствор ($n_{\text{общ}}$).

$$\alpha = \frac{n_{\text{расп}}}{n_{\text{общ}}}$$

Значение степени диссоциации может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация). Часто эту величину выражают в процентах. Степень диссоциации электролита может быть определена только экспериментальным путём, например по понижению температуры замерзания раствора (по сравнению с чистым растворителем), по электропроводности раствора.

В зависимости от степени диссоциации (в 0,1М растворах) различают **сильные электролиты** ($\alpha \approx 1$) и **слабые электролиты** ($\alpha \ll 1$) (табл. 16).

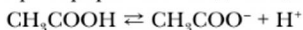
Таблица 16. Сильные и слабые электролиты

Сильные электролиты	Слабые электролиты
1	2
Степень диссоциации близка к 100 % (> 90 %). Процесс диссоциации практически необратим	Степень диссоциации меньше 100 %. Процесс диссоциации обратим

1	2
Соли	
Большинство солей. Практически все соли с одно- зарядными катионами	Соли многоосновных органических кислот (например, цитрат кальция). Некоторые галогениды (CdCl_2 , HgCl_2 , BiCl_3)
Кислоты	
HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4	Многие неорганические кислоты, например H_2S , HCN , HClO ; органические кислоты
Основания	
Гидроксиды щелочных и щё- лочно-земельных металлов	Остальные основания
Амфотерные гидроксиды	
—	Все амфолиты (аминокислоты, вода и др.)
Комплексные соединения	
Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу	Комплексные соединения, не имеющие внеш- ней сферы

**Степень диссоциации как сильных, так и слабых электро-
литов зависит:**

- от концентрации раствора (степень диссоциации тем выше, чем более разбавлен раствор);
- природы растворителя (более полярный растворитель способствует усилению диссоциации, так как сила электростатического взаимодействия заряженных частиц обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя);
- температуры раствора (с увеличением температуры степень диссоциации усиливается);
- влияния одноимённого иона (по принципу Ле Шателье). На-
пример: равновесие диссоциации уксусной кислоты:



в присутствии ацетат-ионов, количество которых увеличива-
ется в растворе при добавлении соли ацетата натрия, смеща-
ется в сторону образования недиссоциированных молекул
 CH_3COOH .

Задание. Раскройте суть константы равновесия на примере выбранной вами реакции и выразите её математической формулой.

Процесс диссоциации слабых электролитов — *равновесный*. Поэтому важной характеристикой диссоциации слабого электролита является *константа равновесия*, которая в этом случае называется **константой диссоциации** (K_d).

Запишем уравнение диссоциации слабого электролита КА в общем виде:



Поскольку диссоциация является обратимым равновесным процессом, то к этой реакции применим закон действующих масс. Константу диссоциации можно выразить так:

$$K_d = \frac{[A^-] \cdot [K^+]}{[AK]}$$

где K_d — константа диссоциации, $[A^-]$, $[K^+]$ — концентрации ионов, $[AK]$ — концентрация недиссоциированных молекул. Например, константа диссоциации уксусной кислоты:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Константа диссоциации характеризует способность электролита (данной кислоты или основания) распадаться на ионы, зависит от температуры и природы электролита и растворителя, но не зависит от концентрации электролита.

Для слабых электролитов чем больше константа диссоциации, тем больше ионов в растворе и тем сильнее электролит. Например, при 25 °C $K_d(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_d(HCN) = 7 \cdot 10^{-10}$. Это означает, что уксусная кислота значительно сильнее циановодородной кислоты.

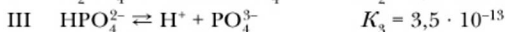
Для сильных электролитов константа диссоциации не имеет смысла, так как $\alpha \approx 1$. Это значит, что концентрация недиссоциированных молекул сильных электролитов чрезвычайно мала.

Проблема. Может ли малорастворимое ионное соединение быть сильным электролитом?

Не следует путать растворимость вещества с его принадлежностью к сильным и слабым электролитам. Например, сульфат бария малорастворим в воде, однако в растворе над осадком имеются ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} и практически нет недиссоциированных молекул $BaSO_4$, поэтому сульфат бария относят к числу сильных электролитов. В то же время аммиак хорошо растворяется

в воде, но только часть его молекул взаимодействует с водой с образованием ионов аммония и OH^- . Следовательно, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является слабым электролитом.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания, а также комплексные соединения диссоциируют *ступенчато*, причём каждая ступень характеризуется своим значением степени и константы диссоциации, они имеют большие значения на первой ступени и уменьшающиеся для последующих:



Степень диссоциации и константа диссоциации являются количественными показателями этого процесса.

Основные понятия

Степень диссоциации • Сильные и слабые электролиты
• Константа диссоциации

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что отражает закон действующих масс и каково его математическое выражение?
- ▲ 2. Что показывает степень диссоциации? На какие группы подразделяются электролиты по степени диссоциации? Приведите примеры.
- 3. На конкретных примерах охарактеризуйте процесс диссоциации электролитов как равновесный.
- 4. Что характеризует константа диссоциации и как она выражается? Дайте объяснение на примере.
- 5. Напишите уравнения диссоциации Na_3PO_4 , H_2S , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и укажите степень диссоциации ($\alpha = 1$; $\alpha \ll 1$) для каждого процесса.
- 6. Из предложенных формул электролитов выберите слабые и запишите для них выражение константы диссоциации:
 HCOOH , $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3 , HClO_4 , BaSO_4 .
- 7. Вычислите концентрацию ионов H^+ и NO_2^- в 0,1M растворе азотистой кислоты, если её степень диссоциации составляет 2,2 %.

Реакции ионного обмена. Кислотно-основные взаимодействия



К каким типам относят реакции, происходящие в растворе? Какие реакции являются реакциями обмена? Приведите примеры. Что такое кислоты и основания с точки зрения теории электролитической диссоциации? Как рассматривает кислоты и основания протолитическая теория?

Многие химические реакции осуществляются в водных растворах с участием электролитов, которые находятся в диссоциированном состоянии, то есть только в виде ионов (сильные электролиты) или частично в виде ионов и частично в виде молекул (слабые электролиты). Реакции между водными растворами электролитов — это реакции, в которых участвуют ионы. Такие реакции относят к **реакциям ионного обмена**.

Задание. Приведите примеры реакций, в которые вступают электролиты в водных растворах. Запишите соответствующие уравнения реакций.

Вспомним химические реакции, характерные для растворов кислот, оснований и солей как электролитов (табл. 17).

Таблица 17. Реакции кислот, оснований и солей

Кислоты	Основания	Соли
Кислота + основание	Основание + кислота	Соль + кислота
Кислота + основной оксид	Щёлочь + кислотный оксид	Соль + щёлочь
Кислота + соль	Щёлочь + соль	Соль + соль

Возможность протекания реакции ионного обмена и полнота превращения исходных веществ в продукты реакции зависят от силы электролитов и их растворимости. Практически реакции ионного обмена *необратимы*, если происходит связывание ионов в *осадок* малорастворимого электролита, в молекулы *слабодиссоциирующих* или *газообразных* веществ.

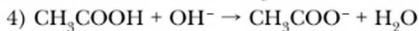
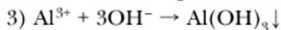
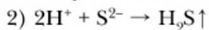
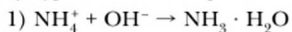
Реакция между электролитами в растворе *не происходит*, если среди продуктов ионного обмена нет малорастворимых веществ или слабых электролитов (например, между растворами нитрата натрия и гидроксида калия).

Сущность реакций в растворах электролитов отражается **ионными уравнениями** в сокращённой форме. Они не только описывают конкрет-

ный процесс, но и охватывают целую группу конкретных реакций, имеющих одну и ту же суть. Например, уравнение $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ обобщает совокупность реакций разных растворимых солей бария и серной кислоты, а также и солей серной кислоты. Используя это уравнение, можно легко восстановить полное ионное уравнение, причём подразумевается существование как минимум двух процессов:

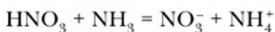
- 1) $\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{Cl}^- + 2\text{K}^+$
- 2) $\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+$

Задание. Составьте полные ионные уравнения реакций, используя уравнения в сокращённой форме:



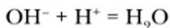
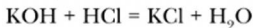
Кислотно-основные взаимодействия. В растворах широко распространены кислотно-основные реакции, которые сопровождаются переносом катиона водорода (протона) между реагентами.

Кислоты и основания как вещества, теряющие и приобретающие протоны, называются *протолитами*. Передача протона от кислоты к основанию является *протоллизом*, а химическая реакция между ними — *протолитической реакцией*. В протолитической реакции всегда две сопряжённые пары кислота/основание. Например, в реакции:



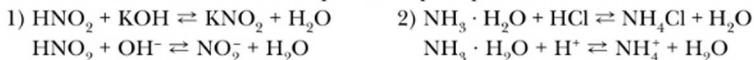
сопряжёнными парами будут $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ и $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

К кислотно-основным взаимодействиям также относятся *реакции нейтрализации*, в ходе которых происходит взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и воды. Например:



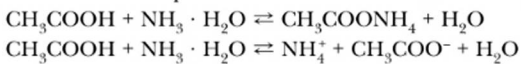
Реакция нейтрализации осуществляется необратимо только при взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием, так как единственным слабым электролитом в реакционной системе является продукт реакции — вода. Если кислота и основание реагируют в стехиометрических количествах, то среда в образовавшемся растворе соли будет нейтральной. Эта реакция экзотермическая. Независимо от того, какие катионы сильных оснований и анионы сильных кислот участвуют в реакции, её тепловой эффект составляет 56,8 кДж/моль.

Реакции нейтрализации с участием слабых кислот или слабых оснований имеют свои особенности. Рассмотрим два примера:

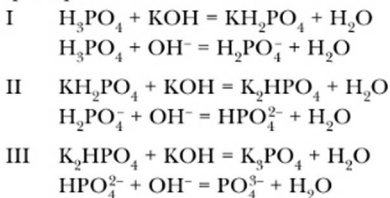


В этих случаях в реакционной системе слабые электролиты есть и среди исходных веществ, и среди продуктов реакции, что указывает на её обратимость. Однако поскольку вода является самым слабым электролитом, то приведённые равновесия смещены вправо, в сторону образования воды и соли. Эти соли гидролизуются, поэтому реакция раствора при стехиометрическом соотношении реагентов может быть как щелочной, так и кислой. Для определения среды раствора пользуются *индикаторами*.

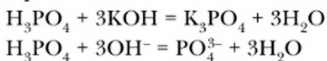
Значительно сильнее обратимость реакции нейтрализации выражена, если слабыми электролитами являются исходные вещества, например:



В результате нейтрализации *многокислотных оснований* или *многоосновных кислот* может образоваться смесь продуктов нейтрализации. Например:



При добавлении *избытка щёлочи* образуется средняя соль:



Основные понятия

Реакции ионного обмена • Ионные уравнения • Протолиты • Протолитические реакции • Кислотно-основные взаимодействия • Реакция нейтрализации

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие реакции называются реакциями ионного обмена? Приведите примеры.
- ▲ 2. Приведите примеры и назовите отличительные признаки реакций ионного обмена и окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах электролитов.
- 3. Каков механизм реакций ионного обмена?

- 4. В чём сущность кислотно-основного взаимодействия, как его объяснить? Приведите примеры.
- 5. Напишите уравнения следующих реакций в молекулярной, полной и сокращённой ионной форме:
- а) $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ г) $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
 б) $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$ д) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 в) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ е) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- ★ 6. Какие ионы будут связываться в малодиссоциирующие вещества в растворе, содержащем ионы: H^+ , Ba^{2+} , OH^- , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} ? Запишите уравнения реакций в полной и сокращённой ионной форме.
- ★ 7. 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 были растворены в исходном растворе? Напишите уравнения реакций и дайте пояснения.

§22

Ионное произведение воды. Понятие о pH раствора



Какие ионы образуются в результате диссоциации воды?

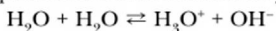
Как зависит реакция среды от концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов?

Какие соединения являются амфотерными? Приведите примеры таких соединений и запишите уравнения реакций, доказывающих их амфотерность.

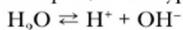
Амфотерность — достаточно распространённое явление. Вы уже знакомы с амфотерными соединениями, как неорганическими (оксиды и гидроксиды переходных элементов), так и органическими (аминокислоты). Свойством амфотерности обладает и самое удивительное и распространённое на земле вещество — вода. Вода — слабый амфотерный электролит. Дистиллированная вода плохо проводит электрический ток, но её электропроводность всё же можно измерить.

Электропроводность воды объясняется наличием ионов водорода и гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды. Экспериментально доказано, что при комнатной температуре только одна молекула из $5,6 \cdot 10^8$ молекул воды распадается на ионы.

Электролитическая диссоциация воды — равновесный процесс, который выражается полным ионным уравнением:



или сокращённым уравнением:



По закону действующих масс константа равновесия (константа диссоциации) этого процесса при 25 °C равна:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ или } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

где K_d — константа диссоциации воды, $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — концентрации ионов, $[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация молекул воды.

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль,}$$

следовательно, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Преобразуем выражение константы диссоциации:

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

Как уже было выяснено ранее, концентрация недиссоциированных молекул воды — 55,56 моль/л. Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциированных молекул H_2O в воде практически равна общей концентрации воды, то есть тоже 55,56 моль/л. Заменим в последнем уравнении произведение $[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_d$ новой константой $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Получим уравнение:

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

Это уравнение показывает, что и для чистой воды, и для разбавленных водных растворов при неизменной температуре (25 °C) произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Она равна 10^{-14} . В чистой воде при температуре 25 °C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л (концентрация и H^+ , и OH^- составляет по 10^{-7}).

Итак, в воде и разбавленных водных растворах при указанной температуре $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$. Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, называются *нейтральными* растворами.

Постоянная величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется *ионным произведением воды*.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Ионное произведение воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) — величина постоянная при данной температуре для воды и любых водных растворов, равная произведению концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$, при $t = 25^\circ\text{C}$ составляет 10^{-14} .

Постоянство ионного произведения воды означает, что в любом водном растворе — нейтральном, кислом или щелочном — имеются и водородные

ионы, и гидроксид-ионы. Произведение концентраций этих ионов всегда равно K_{H_2O} при данной температуре.

Значения K_{H_2O} возрастают при увеличении температуры (например, при 100 °С значение ионного произведения воды достигает величины $5,5 \cdot 10^{-13}$).

Характер водной среды определяется тем ионом, концентрация которого преобладает. Для характеристики кислотности водных растворов используют *молярную концентрацию ионов водорода (моль/л)*.

Для удобства оценки характера водной среды применяют безразмерную величину — **водородный показатель (рН)**. Её обосновал и ввёл в химию датский физикохимик и биохимик С. Сёренсен в 1909 г. Водородный показатель равен отрицательному десятичному логарифму концентрации свободных ионов водорода в растворе: $pH = -\lg[H^+]$.

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $-\lg 10^{-5} = 5$, то есть $pH = 5$.

Иногда кроме рН используют *гидроксильный показатель (рОН)*, который равен $-\lg[OH^-]$. Логарифмируя ионное произведение воды, получим:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14, \text{ или } pH + pOH = 14 \text{ (при } 25^\circ C)$$



Как связаны между собой рН, концентрация ионов водорода и характер среды?

В таблице 18 приведены значения концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов и рН в зависимости от реакции среды.

Таблица 18. Зависимость среды раствора от концентрации ионов H^+ и OH^-

Среда	Концентрация ионов водорода $[H^+]$, моль/л	Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$, моль/л	рН среды
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7
Кислая	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7

Водородный показатель рН широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных растворов, в том числе и различных биологических сред. Значение рН влияет на протекание физико-химических процессов в живых организмах, технологических процессов на производстве, в сельском хозяйстве, природе (табл. 19).



С помощью каких веществ можно определить кислотность среды? Приведите примеры.

Таблица 19. Значения pH некоторых жидкостей

Система	Значения pH
Дождевая вода	5,5–6,0
Морская вода	$8,0 \pm 0,5$
Торфяная вода	$4,5 \pm 1,0$
Сок яблочный	$3,5 \pm 1,0$
Сок лимонный	$2,5 \pm 0,5$
Кровь человека	$7,35 \pm 0,08$
Молоко	6,6–6,9
Слюна	6,35–6,85
Желудочный сок	1,0–2,0
Моча	4,8–8,0

Органические соединения, изменяющие свою окраску при изменении кислотности среды, называются **кислотно-основными индикаторами**.

Вы уже хорошо знакомы с такими индикаторами, как лакмус, метиловый оранжевый (метиловый), фенолфталеин. Изменение их окраски используется для экспериментального определения характера среды раствора. Рассмотрим, в каких интервалах pH происходят переходы окраски данных индикаторов (табл. 20).

Таблица 20. Важнейшие индикаторы и интервал pH перехода их окраски в растворе

Индикаторы	Интервал pH перехода окраски	Окраска индикатора		
		в кислой среде	в щелочной среде	в нейтральной среде
Лакмус	5–8	Красная (pH < 5)	Синяя (pH > 8)	Фиолетовая
Метиловый оранжевый	3,2–4,4	Красная (pH < 3,1)	Жёлтая (pH > 4,4)	Жёлтая
Фенолфталеин	8,3–10	Бесцветная (pH < 8)	Малиновая (pH > 10)	Бесцветная

Для приблизительной и быстрой оценки pH растворов применяют *универсальный индикатор* — это смесь кислотно-основных индикаторов, позволяющая определить значение pH от 1 до 10. Универсальный индикатор наносят на бумагу. Такую бумагу смачивают исследуемым раствором и сравнивают полученную окраску с прилагаемой колориметрической шкалой pH.

Рассмотренные в данном параграфе понятия используют в решении количественных химических задач. Приведём примеры решения типовых задач.



1. Окраска индикаторов в различных средах. В три пробирки налейте по 2 мл дистиллированной воды и прибавьте в каждую по 2 капли одного из индикаторов: лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина. Какой цвет имеют индикаторы в дистиллированной воде (нейтральной среде)? Каково значение pH дистиллированной воды?

В другие три пробирки налейте по 2–3 мл разбавленной соляной кислоты и в каждую добавьте по 2 капли одного из индикаторов: лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина. Какой цвет приобретают индикаторы в кислой среде? Каково значение pH в кислой среде?

То же самое сделайте с раствором щёлочи (KOH или NaOH). Как изменился цвет индикаторов в щелочной среде? Каково значение pH в щелочной среде? Результаты опыта оформите в виде таблицы.

Среда	pH	Цвет индикатора		
		лакмус	метилоранж	фенолфталеин
Кислая				
Щелочная				
Нейтральная				

2. Изучение свойств универсального индикатора. На полоски индикаторной бумаги (бумаги, пропитанной универсальным индикатором и затем высушенной) нанесите последовательно по капле растворов: соляной кислоты, уксусной кислоты, воды, гидроксида натрия, гидроксида аммония. Определите pH этих растворов, сравнив цвет индикаторной бумаги с цветовой шкалой.

Основные понятия

Ионное произведение воды • Водородный показатель (pH)

• **Кислотно-основные индикаторы**

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение и объясните смысл понятия «ионное произведение воды».
- ▲ 2. Что такое водородный показатель и каково его практическое значение?
- 3. Как среда раствора зависит от концентрации ионов H^+ и OH^- ? Приведите примеры и дайте объяснение этому явлению.
- 4. Концентрация ионов водорода в растворе сильной кислоты составила 0,001 моль/л. Определите pH раствора.
- ★ 5. Можно ли рассматривать как химическую закономерность зависимость характера среды раствора от концентрации ионов H^+ и OH^- ? Ваши гипотезы и доказательства.

§ 23

Гидролиз неорганических и органических соединений



Какой процесс называется гидролизом? Какие соли подвергаются гидролизу?

Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменение окраски индикатора: $NaCl$, $NaCN$, $FeCl_3$, $KClO_4$, NH_4Cl , $Ba(NO_3)_2$? Напишите ионные и молекулярные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

Вода не только хорошо растворяет многие вещества, но и вступает с ними в химические реакции. К числу таких реакций относятся реакции обмена.

Разновидность реакций обмена — *гидролиз* (от лат. *hydro* — «вода», *lysis* — «разложение»). В курсе неорганической и органической химии вы неоднократно встречались с реакциями гидролиза.



Гидролиз — это реакция обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды.

Вы уже знаете, что некоторые соли и некоторые органические соединения, например жиры, полисахариды, белки, при взаимодействии с водой подвергаются гидролизу.

Реакции гидролиза имеют огромное биологическое значение, так как происходят в живых организмах при процессах обмена веществ, в частности при пищеварении. Пища, которую мы употребляем, состоит из белков, жиров, углеводов. В желудочно-кишечном тракте белки гидролизуются до аминокис-

лот, жиры — до глицерина и жирных кислот, полисахариды — до моносахаридов. Этот процесс происходит постепенно под действием ферментов. Схематично это выглядит так:

Белки → полипептиды → пептиды → аминокислоты

Полисахариды → олигосахариды → дисахариды → моносахариды

Жиры → глицерин и жирные кислоты

Таким образом, можно сделать следующий вывод: *гидролизу подвергаются неорганические и органические соединения разных классов.*

Гидролиз неорганических соединений. В неорганической химии большое значение имеет *гидролиз солей*. Вы уже знаете, что при растворении некоторых солей в воде, кроме их диссоциации, а также гидратации ионов, самопроизвольно протекает кислотно-основная реакция между ионами соли и молекулами воды — гидролиз соли. С этих позиций можно дать следующее определение гидролиза солей.

Гидролиз солей — процесс взаимодействия ионов солей с молекулами воды, в результате которого образуются слабо диссоциирующие молекулы или ионы.

Докажем экспериментально осуществление гидролиза некоторых солей.

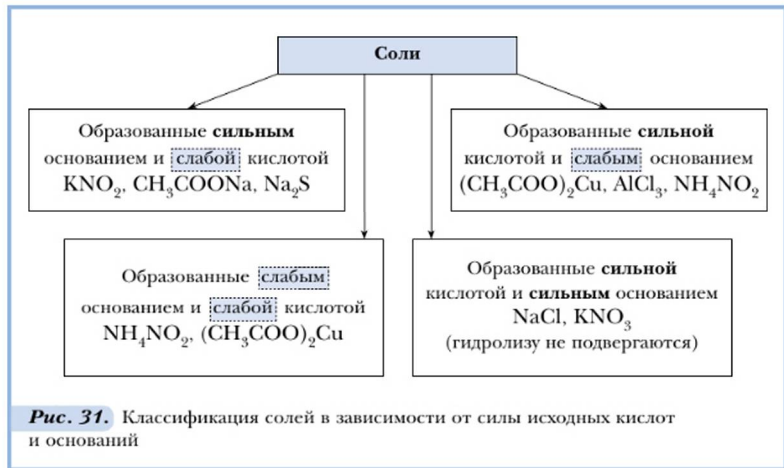


В три пробирки налейте по 1 мл растворов хлорида натрия, хлорида алюминия, карбоната натрия. Добавьте в каждую по несколько капель лакмуса до появления отчётливой окраски растворов. Повторите опыт, взяв вместо лакмуса раствор фенолфталеина. Сравните изменения окраски индикаторов и сделайте вывод о реакции среды в каждом случае.

Добавляя индикаторы в данные растворы, мы определяем, что среда разная. В растворах хлорида натрия — нейтральная, хлорида алюминия — кислая, а карбоната натрия — щелочная.

Проблема. Почему одни соли гидролизуются, а другие нет?

Способность солей подвергаться гидролизу и глубина протекания этого процесса зависят от природы ионов, образующих соль, а также от растворимости соли в воде. Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием, то есть как результат *кислотно-основного взаимодействия*.



В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли можно разделить на четыре типа (рис. 31).

Гидролиз солей наблюдается в тех случаях, когда ионы соли могут при взаимодействии с молекулами воды образовывать слабо диссоциирующие кислоты или основания.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

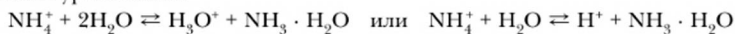
- анионами слабых кислот и катионами сильных оснований — гидролиз *по аниону* (CH_3COONa и др.);
- катионами слабых оснований и анионами сильных кислот — гидролиз *по катиону* (NH_4Cl и др.);
- катионами слабых оснований и анионами слабых кислот — гидролиз *и по катиону, и по аниону* ($Al(CH_3COO)_3$ и др.).

Гидролизу не подвергаются соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот ($NaCl$ и др.), так как ни катион, ни анион не образуют с водой слабые электролиты.

Гидролиз — обменный кислотно-основный процесс. Поэтому его можно объяснить с позиции *теории протолитического равновесия*.

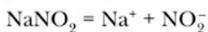
Протолитическая теория кислот и оснований рассматривает *механизм гидролиза* как частный случай кислотно-основного равновесия, где протон (ион H^+) переходит от молекулы воды к определённому иону или от иона к молекуле воды.

Так, гидролиз солей аммония можно выразить следующим сокращённым ионным уравнением:

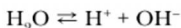


Рассмотрим типичные случаи гидролиза солей.

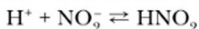
1. Соль сильного основания и слабой кислоты. Например, нитрит натрия. В результате диссоциации соли в водном растворе образуются катионы натрия и нитрит-анионы:



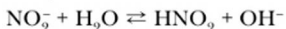
Вспомним, что в результате диссоциации воды образуются ионы H^+ и OH^- :



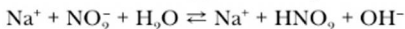
Может ли происходить связывание ионов H^+ или OH^- с ионами Na^+ или NO_2^- с образованием слабого электролита? Очевидно, что связывание ионов Na^+ и OH^- не происходит, NaOH — сильное основание, которое полностью распадается на ионы, а вот связывание H^+ и NO_2^- вполне возможно, ведь в результате образуется слабая азотистая кислота:



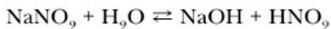
Практически ион NO_2^- взаимодействует не столько с ионами H^+ , сколько с молекулами воды:



Составим *ионное уравнение* реакции нитрита натрия с водой:



Данному ионному уравнению соответствует *молекулярное уравнение*:

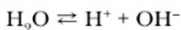


Обратите внимание, что в результате гидролиза таких солей в растворе накапливаются ионы OH^- , что обуславливает *щелочную среду*, $\text{pH} > 7$.

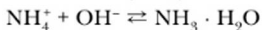
2. Соль слабого основания и сильной кислоты. Например, хлорид аммония. В результате диссоциации соли в водном растворе образуются катионы аммония и хлорид-анионы:



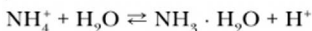
Вспомним, что в результате диссоциации воды образуются ионы H^+ и OH^- :



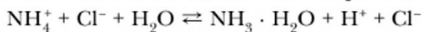
Рассуждая аналогично тому, как это делали в первом примере, определяем, что связывание ионов H^+ и Cl^- не происходит, HCl — сильная кислота, а происходит связывание NH_4^+ и OH^- , в результате чего образуется слабый электролит $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Практически ион NH_4^+ взаимодействует не только с ионами H^+ , но и с молекулами воды:



Составим *ионное уравнение* гидролиза хлорида аммония:



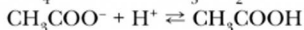
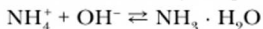
Данному ионному уравнению соответствует *молекулярное уравнение*:



Обратите внимание, что в результате гидролиза таких солей в растворе накапливаются ионы H^+ , что обуславливает *кислую среду*, $\text{pH} < 7$.

Задание. Используя принцип Ле Шателье, предложите способы подавления гидролиза нитрита натрия и хлорида аммония.

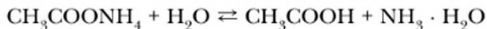
3. Соль слабого основания и слабой кислоты. Например, ацетат аммония. Рассуждая аналогично, приходим к выводу, что в данном случае, при взаимодействии как катиона NH_4^+ , так и аниона CH_3COO^- с ионами OH^- и H^+ соответственно, могут образовываться слабые электролиты:



Таким образом, *ионное уравнение* гидролиза ацетата аммония будет следующим:



Ему соответствует *молекулярное уравнение*:



Какова же в этом случае реакция среды? Чтобы её определить, необходимо выяснить, какой из образовавшихся электролитов сильнее: кислота или основание. Сравним константы диссоциации водного раствора аммиака и уксусной кислоты:

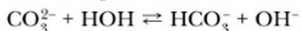
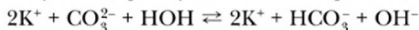
$$K_a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \cdot 10^{-5} \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,754 \cdot 10^{-5}$$

Как видите, константы диссоциации почти одинаковы и pH раствора близок к 7.

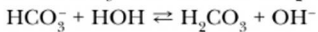
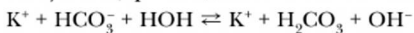
4. Соль сильного основания и сильной кислоты. Например, хлорид натрия. Очевидно, что ни с катионом натрия, ни с анионом хлора связывания ионов OH^- и ионов H^+ не происходит. Таким образом, соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются и реакция их раствора *нейтральная*, $\text{pH} = 7$.

Если в растворе находятся ионы с зарядами: 2^+ , 3^+ , 2^- , 3^- , то гидролиз происходит *ступенчато*. При этом надо учитывать, что при обычных условиях гидролиз идёт в основном по первой ступени, а по второй и третьей ступени — в очень незначительной степени. Например, гидролиз карбоната калия K_2CO_3 (соли сильного основания и слабой кислоты):

I ступень (преимущественный процесс):



II ступень (происходит в незначительной мере):



Как видите, практически образуется не угольная кислота, а кислая соль — гидрокарбонат калия KHCO_3 .

В случае же гидролиза хлорида аммония AlCl_3 (соли слабого основания и сильной кислоты) образуется основная соль, так как гидролиз в значительной степени происходит по первой ступени:



Важно подчеркнуть, что гидролиз солей является обратимым процессом, на равновесие которого влияют различные факторы.

Проблема. Почему не существует таких солей, как карбонат алюминия или карбонат железа (III)?

Обратимся к лабораторным опытам.

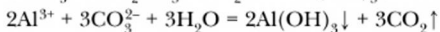
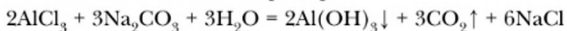


1. Влияние температуры на степень гидролиза. Налейте в пробирку 3–4 мл раствора ацетата натрия и добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте цвет индикатора. Нагрейте раствор до кипения. Обратите внимание: изменился ли цвет раствора в пробирке.

Охладите пробирку под струёй воды. Что происходит с окраской раствора при его охлаждении? Напишите уравнения гидролиза соли в молекулярной и ионной форме. Какие факторы влияют на смещение равновесия гидролиза солей?

2. Взаимное усиление гидролиза. Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида алюминия и добавьте 1 мл раствора карбоната натрия. Что наблюдаете? Как вы думаете, пузырьки какого газа появляются в растворе?

При взаимодействии растворов солей, гидролизованных по катиону, и солей, гидролизованных по аниону, может наступать взаимное усиление гидролиза, которое приведёт к образованию соответствующих слабого основания и слабой кислоты, например:



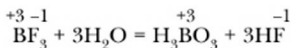
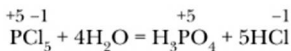
Взаимное усиление гидролиза в ряде случаев происходит при взаимодействии растворов солей слабых многокислотных оснований с солями слабых и летучих многоосновных кислот, причём заряд ионов, обуславливающих гидролиз, больше единицы.

В таблице 21 обобщены сведения о гидролизе солей и приведены примеры солей различных типов.

Таблица 21. Гидролиз солей

№ п/п	Тип соли		Вид гидролиза, реакция среды	Примеры
	Осно- вание	Кислота		
1	Сильное	Сильная	Не гидролизир- уются	$\text{NaCl}, \text{KNO}_3, \text{CaCl}_2$
2	Сильное	Слабая	По аниону, $\text{pH} > 7$, среда щелочная	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> слабая кислота щёлочь </div> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> кислая соль </div>
3	Слабое	Сильная	По катиону, $\text{pH} < 7$, среда кислая	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> слабое основание сильная кислота </div> $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> основная соль сильная кислота </div> Гидролиз подавляется силь- ной кислотой
4	Слабое	Слабая	Совместный, взаимоусилива- ющийся, pH зависит от со- отношения сил образующихся электролитов	$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> слабая кислота слабое основание </div>

Гидролиз характерен и для некоторых других неорганических веществ. Например, в ряде случаев гидролизу подвергаются *галогениды неметаллов*:



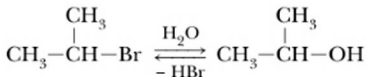
Обратите внимание, что данные реакции необратимы и в ходе таких реакций не меняются степени окисления элементов.

Гидролиз органических соединений. При изучении органической химии вы познакомились с веществами различных классов. Многие из этих веществ вступают в реакцию гидролиза.

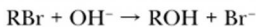


Вспомните, какие классы органических веществ подвергаются гидролизу.

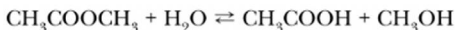
Гидролиз возможен у *галогенопроизводных алканов*. Например, при гидролизе бромпропана получается пропанол:



Для того чтобы практически полностью сместить равновесие в сторону образования спирта, используют щёлочи. Происходит *реакция нуклеофильного замещения* галогена на гидроксильную группу $-\text{OH}$. Такую реакцию называют *щелочным гидролизом*:



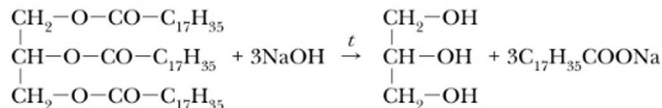
Гидролизу подвергаются *сложные эфиры*, в результате чего образуются карбоновые кислоты и спирты. Например, при гидролизе уксуснометилового эфира образуются уксусная кислота и метанол:



Щелочной гидролиз сложных эфиров необратим:



В результате щелочного гидролиза *жиров* (омыления жиров) образуются глицерин и соли высших жирных кислот, которые являются сырьём для производства мыла. Например, при гидролизе тристеаринового глицерина образуется стеарат натрия (мыло):



Основные понятия

Гидролиз • Гидролиз солей • Типы гидролизующихся солей
• Механизм гидролиза • Гидролиз неорганических и органических соединений

Вопросы и задания

1. Что называется гидролизом? К какому типу реакций он относится?
2. Приведите примеры гидролиза неорганических и органических соединений. Запишите соответствующие уравнения реакций.
3. На примере гидролиза хлорида алюминия и карбоната натрия раскройте суть и механизм гидролиза солей.
4. Из приведённого ниже перечня выберите соединения, которые подвергаются гидролизу: 2-бромпропан, пропанол-2, пропилат натрия, пропановая кислота, пропионат натрия, метилпропионат, пропионат аммония, пропиламин. Запишите соответствующие уравнения реакций.
5. Из приведённого ниже перечня солей выберите те, которые подвергаются гидролизу: CH_3COOK , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , NH_4NO_3 , K_2S , ZnSO_4 . Запишите уравнения гидролиза таких солей и укажите реакцию среды раствора.
6. Почему из водных растворов не удаётся осадить карбонат железа (III) при смешивании растворов хлорида железа (III) и карбоната калия? Дайте объяснения. Приведите ещё примеры солей, которые невозможно получить в водных растворах.
7. Какими способами можно ослабить гидролиз соли? Рассмотрите факторы, смещающие равновесие гидролиза соли.
8. Используя химическую литературу и другие источники, изучите, что такое буферные системы. Какую роль играет гидролиз солей в буферных системах?
9. Составьте таблицу, обобщающую сведения о гидролизе органических веществ. В таблице укажите исходные вещества, которые подвергаются гидролизу, продукты гидролиза, условия осуществления реакции гидролиза данных веществ.



Что такое степень окисления?

Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным?

Какие вещества являются окислителями, а какие — восстановителями?

Какие типы окислительно-восстановительных реакций вы знаете?

Кроме кислотно-основных взаимодействий, происходящих в растворах, в основе которых лежит обмен протонами между реагентами, в природе, в живых организмах, а также в химической промышленности имеют огромное значение окислительно-восстановительные реакции (ОВР).

Важнейшим признаком ОВР является изменение *степени окисления* элементов.

Степень окисления соответствует заряду, который возник бы на атоме данного элемента в химическом соединении, если предположить, что все электронные пары, за счёт которых этот атом связан с другими атомами, полностью сместились к атомам элементов с большей электроотрицательностью. Напомним правила вычисления степени окисления.

Правила вычисления степени окисления

1. Степень окисления атомов в простых веществах всегда равна нулю: H_2^0 , Cl_2^0 , Fe^0 .

2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

3. Постоянную степень окисления в соединениях имеют: щелочные металлы (+1), щёлочноземельные металлы (+2), фтор (-1).

4. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, но в гидридах металлов (NaH , CaH_2) степень окисления водорода -1.

5. Для кислорода характерна степень окисления -2, однако в соединении со фтором степень окисления кислорода +2, а в пероксидах, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, степень окисления кислорода -1.

6. Для атомов любых элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы Периодической системы Д.И. Менделеева, в которой находится

данный элемент. Например, в соединении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ степень окисления хрома (x) равна:

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot (x) + 7 \cdot (-2) = 0, \quad x = +6$$

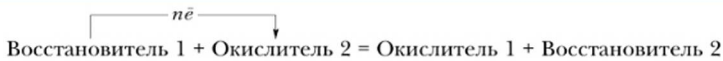
Степени окисления атомов являются *условными* величинами. Изменение значений степеней окисления элементов в ходе реакции — главный формальный признак ОВР. Изменение степеней окисления связано с переходом электронов от одних молекул или ионов к другим или с перераспределением электронной плотности. Исходя из изменения степени окисления элементов можно дать определение процессам *окисления* и *восстановления*.

Окислением называется процесс отдачи электронов, сопровождаемый повышением степени окисления атомов элементов.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов, сопровождаемый понижением степени окисления атомов элементов.

Вещества, в которых в результате оттягивания (или отрыва) электронов происходит увеличение степени окисления атомов элементов, называются **восстановителями**. Вещества, в которых в результате притягивания (или присоединения) электронов происходит уменьшение степени окисления атомов элементов, называются **окислителями**.

В ходе ОВР окислитель превращается в сопряжённый восстановитель (продукт восстановления окислителя), а восстановитель — в сопряжённый окислитель (продукт окисления восстановителя). Их рассматривают как *окислительно-восстановительные пары*.

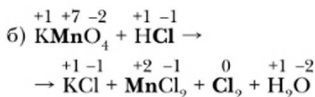
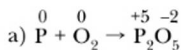


Для составления уравнений ОВР используются два метода.

Метод электронного баланса. При использовании этого метода сравнивают степени окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции. Коэффициенты подбираются на основе схемы электронного баланса.

Рассмотрим использование этого метода на примере составления уравнений горения фосфора (а) и взаимодействия перманганата калия с концентрированной соляной кислотой (б).

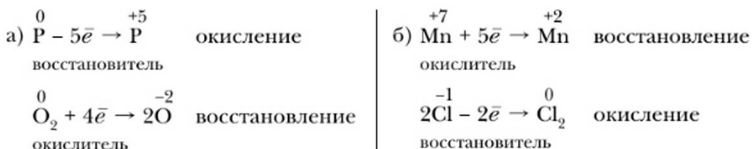
1. Запишем схемы реакций, вычислим степени окисления элементов и определим элементы, у которых они меняются:



2. Составим схемы, отражающие процессы перехода электронов:



3. Определим, какой из процессов является *окислением*, а какой — *восстановлением*; какой элемент является *окислителем*, а какой — *восстановителем*:



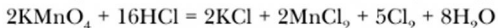
4. Число отданных и принятых электронов должно быть одинаково. Для этого найдём наименьшее общее кратное для числа отданных и числа принятых электронов (в примере «а» — 20, в случае «б» — 10). В результате деления наименьшего общего кратного на число отданных и принятых электронов находим стехиометрические коэффициенты:



5. Перенесём коэффициенты в исходную схему (п. 1), преобразуя её в уравнение реакции:



В примере «б» перед формулой HCl коэффициент пока не поставлен, так как не все ионы Cl⁻ участвовали в окислительно-восстановительном процессе, часть из них принимала участие в образовании солей. Требуется уравнять число атомов элементов, не участвующих в окислительно-восстановительном процессе (К, Н, частично Cl). Получаем уравнение:



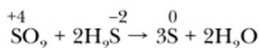
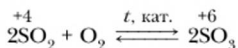
При правильной расстановке коэффициентов количество атомов кислорода в левой и в правой частях уравнения будет одинаково (в примере «б» — 8).

Однако в методе электронного баланса не учитываются реальные частицы, между которыми происходит взаимодействие. Чтобы более полно пред-

ставить окислительно-восстановительный процесс, используется *метод полуреакций (метод электронно-ионного баланса)*.

Проблема. Можно ли предсказать окислительно-восстановительные свойства вещества?

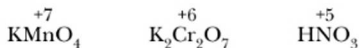
Предсказать окислительно-восстановительные свойства вещества возможно, зная степени окисления входящих в него атомов. Вещества, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счёт этих атомов. Например, KMnO_4 за счёт атомов Mn может быть только окислителем. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, наоборот, могут быть только восстановителями за счёт этих атомов, например NH_3 — за счёт азота, H_2S — за счёт серы. Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от реагента, с которым взаимодействуют, а также от условий проведения реакций, например SO_2 , NO_2 . Считается, что для таких веществ характерна **окислительно-восстановительная двойственность**. Например, для SO_2 возможны реакции, в которых сера в степени окисления +4 является как восстановителем, так и окислителем:



Обобщим сведения о наиболее известных окислителях и восстановителях.

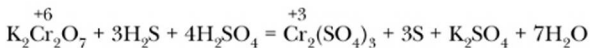
Окислители. Среди простых веществ окислительные свойства характерны для типичных **неметаллов** (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3). Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1 , причём от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают. Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления -2 (H_2O или OH^-).

Сложные вещества, используемые в качестве окислителей, в ряде случаев содержат элементы в высшей степени окисления:



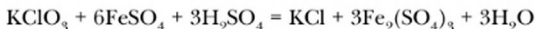
Перманганат-ион MnO_4^- , проявляя окислительные свойства за счёт марганца в высшей степени окисления $+7$, восстанавливается до разных продуктов в зависимости от среды (см. с. 158).

Хромат-ион и дихромат-ион (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), выступая в роли окислителей, в кислой среде восстанавливаются с образованием ионов Cr^{3+} . Например:



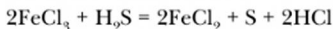
Азотная и серная кислоты проявляют окислительные свойства за счёт азота в высшей степени окисления +5 и серы в высшей степени окисления +6 соответственно. Состав продуктов восстановления определяется активностью восстановителя, соотношением количеств восстановителя и кислоты, концентрацией кислоты и температурой системы. В отличие от иона SO_4^{2-} , ион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде. При этом в растворах ион NO_3^- восстанавливается активными металлами до аммиака.

Кислородсодержащие кислоты галогенов (например, HClO , HClO_3 , HBrO_3) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 (хлор и бром) и 0 (иод):



Водород в степени окисления +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода), однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и водород, входящий в состав воды.

Ионы металлов, находящихся в высшей степени окисления (например, Fe^{3+} , Hg^{2+}), выполняя функцию окислителей, превращаются в ионы с более низкой степенью окисления:



Восстановители. Среди простых веществ к типичным восстановителям принадлежат **активные металлы** (щелочные и щёлочноземельные, алюминий, цинк, железо и др.), а также некоторые **неметаллы**, такие как водород, углерод (в виде угля или кокса), фосфор, кремний. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов. В щелочной среде металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например, Zn, Al, Sn), входят в состав анионов гидроксокомплексов. Углерод чаще всего окисляется до CO и CO_2 ; фосфор, при действии сильных окислителей, окисляется до ортофосфорной кислоты.

В *бескислородных кислотах* (HCl , HBr , HI , H_2S) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют простые вещества.

Ионы металлов в промежуточной степени окисления (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Hg_2^{2+} и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления:



Типы ОВР. Различают следующие типы ОВР (табл. 22).

Таблица 22. Основные типы ОВР

Типы реакций	Характеристика	Примеры
Межмолекулярные	Окислителем и восстановителем являются различные вещества	$\overset{0}{\text{Mg}} + \overset{+1}{2\text{HCl}} = \overset{+2}{\text{MgCl}_2} + \overset{0}{\text{H}_2} \uparrow$ <p>Mg – восстановитель, HCl (за счёт H⁺) – окислитель</p>
Внутримолекулярные	Окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества, но представляют собой атомы разных элементов	$\overset{+2}{2\text{HgO}} = \overset{-2}{2\text{Hg}} + \overset{0}{\text{O}_2} \uparrow$ <p>Происходит переход электронов от атома кислорода к атому ртути</p>
Реакции диспропорционирования	Внутримолекулярные реакции, в которых атомом является один и тот же элемент в одной и той же степени окисления проявляют себя как окислитель и как восстановитель	$\overset{0}{3\text{Cl}_2} + 6\text{KOH} = \overset{-1}{5\text{KCl}} + \overset{+5}{\text{KClO}_3} + \overset{+3}{3\text{H}_2\text{O}}$ $\overset{+4}{2\text{NO}_2} + \overset{+1}{\text{H}_2\text{O}} = \overset{+5}{\text{HNO}_3} + \overset{+3}{\text{HNO}_2}$
Реакции конпропорционирования	Реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в разных степенях окисления (разновидность межмолекулярных или внутримолекулярных реакций)	$\overset{-3}{\text{NH}_4} \overset{+5}{\text{NO}_3} = \overset{+1}{\text{N}_2\text{O}} + \overset{0}{2\text{H}_2\text{O}}$ <p>(внутримолекулярное конпропорционирование)</p> $\overset{-2}{2\text{H}_2\text{S}} + \overset{+4}{\text{SO}_2} = \overset{0}{3\text{S}} + \overset{+2}{2\text{H}_2\text{O}}$ <p>(межмолекулярное конпропорционирование)</p>

Факторы, определяющие направление ОВР. Направление протекания ОВР зависит от следующих факторов: химической природы реагентов, их концентрации, температуры, наличия катализатора, характера среды.

Рассмотрим некоторые примеры влияния этих факторов на ОВР (табл. 23).

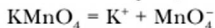
Таблица 23. Факторы, влияющие на направление ОВР

Факторы	Примеры	Примечание
Концентрация реагента	$\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+1}{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{разб.}) = \overset{+2}{\text{ZnSO}_4} + \overset{0}{\text{H}_2} \uparrow$ $\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+6}{2\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{конц.}) = \overset{+2}{\text{ZnSO}_4} + \overset{+4}{\text{SO}_2} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Разбавленная серная кислота является окислителем за счёт ионов водорода, а концентрированная — за счёт атомов серы кислотного остатка в степени окисления +6
Температура	$\overset{0}{\text{Cl}_2} + 2\text{KOH} = \overset{-1}{\text{KCl}} + \overset{+1}{\text{KClO}} + \text{H}_2\text{O}$ $\overset{0}{3\text{Cl}_2} + 6\text{KOH} \xrightarrow{t} \overset{-1}{5\text{KCl}} + \overset{+5}{\text{KClO}_3} + 3\text{H}_2\text{O}$	При нагревании окисление хлора происходит более глубоко, до степени окисления +5
Катализатор	$\overset{-3}{4\text{NH}_3} + \overset{0}{3\text{O}_2} = \overset{0}{2\text{N}_2} + \overset{-2}{6\text{H}_2\text{O}}$ $\overset{-3}{4\text{NH}_3} + \overset{0}{5\text{O}_2} \xrightarrow{\text{кат.}} \overset{+2}{4\text{NO}} + \overset{-2}{6\text{H}_2\text{O}}$	Катализатор способствует более глубокому окислению азота в аммиаке
Характер среды	$\overset{+7}{2\text{KMnO}_4} + \overset{+4}{5\text{Na}_2\text{SO}_3} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \overset{+2}{2\text{MnSO}_4} + \overset{+6}{5\text{Na}_2\text{SO}_4} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\overset{+7}{2\text{KMnO}_4} + \overset{+4}{3\text{Na}_2\text{SO}_3} + \text{H}_2\text{O} = \overset{+4}{2\text{MnO}_2} \downarrow + \overset{+6}{3\text{Na}_2\text{SO}_4} + 2\text{KOH}$ $\overset{+7}{2\text{KMnO}_4} + \overset{+4}{\text{Na}_2\text{SO}_3} + 2\text{KOH} = \overset{+6}{2\text{K}_2\text{MnO}_4} + \overset{+6}{\text{Na}_2\text{SO}_4} + \text{H}_2\text{O}$	$\overset{+7}{\text{Mn}}$ восстанавливается $\overset{+2}{\text{Mn}}$ в кислой среде до Mn^{2+} , в нейтральной среде — до MnO_2 , в щелочной среде — до MnO_4^{2-}

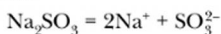
ОВР в растворах. Из приведённых уравнений реакций видно, что один и тот же окислитель KMnO_4 наиболее глубоко восстанавливается в кислой среде, следовательно, именно в кислой среде он проявляет наиболее сильные окислительные свойства в сравнении с нейтральной и щелочной средой.

Задание. Обратите ещё раз внимание на уравнения реакций восстановления перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Установите, какие частицы в растворе являются окислителями и восстановителями. Какое уравнение будет отражать сущность данных ОВР с учётом того, что они происходят в растворах электролитов?

Окислителями и восстановителями в растворах электролитов могут быть ионы и молекулы. Если реакция происходит в растворе электролитов, то её сущность отражает *ионное уравнение*. В предыдущих примерах окислителем является KMnO_4 . В растворе он находится в диссоциированном состоянии:

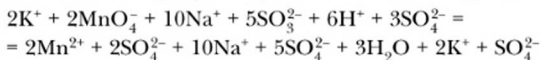
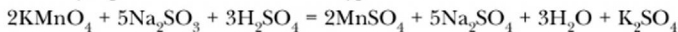


Также и восстановитель — сульфит натрия — в растворе диссоциирует на ионы:

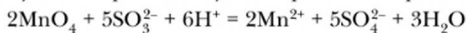



Ионы Na^+ и K^+ не принимают участия в окислительно-восстановительном процессе, окислителем является ион MnO_4^- , а восстановителем — ион SO_3^{2-} .

Для реакции восстановления перманганата калия в кислой среде составим молекулярное и полное ионное уравнение:

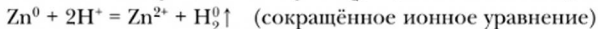
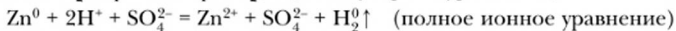
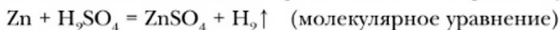


Сущность реакции будет выражена сокращённым ионным уравнением:



 Реакция взаимодействия цинка с серной кислотой происходит в растворе электролита — серной кислоты. Можно ли составить ионное уравнение этой реакции? Будет ли эта реакция реакцией обмена?

Взаимодействие цинка с серной кислотой выражают уравнения:



Действительно, это ОВР, которая осуществляется в растворе электролита, но не является реакцией ионного обмена.

Обобщим знания об ОВР.

Закономерности протекания ОВР

- В ходе ОВР сохраняется единство и неразрывность процессов окисления и восстановления.
- Общее число электронов в реакционной системе остаётся неизменным.
- Самопроизвольное осуществление ОВР всегда направлено в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряжённый восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряжённый окислитель.
- При наличии в системе двух или более окислителей и восстановителей преимущественно реагируют более сильные окислители и восстановители.

Основные понятия

Окислитель • Восстановитель • Окисление • Восстановление • Степень окисления • Типы ОВР • Факторы, влияющие на ОВР

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие факторы влияют на направление ОВР? Приведите примеры и запишите уравнения реакций.
- ▲ 2. Закончите уравнения реакций и укажите, какие из них являются окислительно-восстановительными:
а) $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow$ в) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} \rightarrow$
б) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ г) $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$
- 3. Какую роль в ОВР могут играть NH_3 , NO_2 , HNO_3 ? Приведите уравнения соответствующих реакций.
- 4. Разделите вещества H_2SO_4 , NH_3 , HCl , KMnO_4 , FeSO_4 , Na , H_2 , HNO_2 , HClO_4 , H_2O_2 , F_2 на три группы:
а) вещества, проявляющие только окислительные свойства;
б) вещества, проявляющие только восстановительные свойства;
в) вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства.
- 5. Определите типы ОВР, расставьте степени окисления атомов элементов и коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:
а) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
г) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$



- 6. Составьте уравнение ОВР, происходящих в водных растворах электролитов:

а) окисление меди разбавленной азотной кислотой;

б) восстановление дихромата калия сульфитом натрия в кислой среде.

- 7. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



- 8. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса:



§25

Химические источники тока. Электродные потенциалы



Каковы закономерности окислительно-восстановительных процессов с участием металлов?

Какие закономерности обобщает электрохимический ряд напряжений металлов?

Как связаны электрические и химические процессы?

Открытие, сделанное на рубеже XVIII и XIX вв. анатомом Луиджи Гальвани, связало электрические и химические явления. В 1791 г. Гальвани опубликовал результаты своих многолетних опытов. Исследуя препараты из мышц лягушек, Гальвани обнаружил, что, если к препарированной мышце лягушки одновременно прикоснуться изделиями из разных металлов, мышца сокращается. И хотя сам Гальвани истолковывал своё открытие неправильно, заслуга его перед наукой огромна.

Простой и гениальный вывод из опытов Гальвани сделал его соотечественник А. Вольта. Вольта заметил, что «лягушка представляет собой электрометр, весьма чувствительный», то есть играет роль измерительного прибора для электрического тока. Вольта поставил перед собой задачу выяснить

происхождение этого тока. Он установил, что металлы «не только прекрасные проводники, но и двигатели электричества».

В 1799 г. Вольта создал источник электрического тока из двух разнородных металлов, разделённых «влажным телом». Однако при использовании только двух разнородных проводников удавалось получить очень незначительное количество электричества. Чтобы получить большее количество электричества, Вольта брал три соприкасающихся между собой проводника из разных металлов и такие «тройки» многократно накладывал друг на друга. Так впервые был получен *вольтов столб* (рис. 32) — один из источников тока, которые называются *гальваническими элементами*.

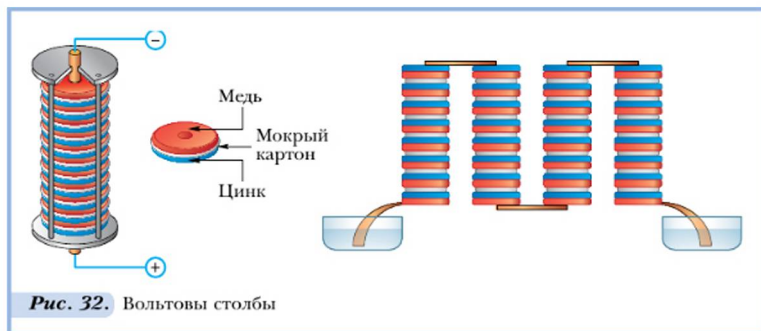


Рис. 32. Вольтов столб

Гальванический элемент — это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую за счёт пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

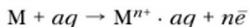
По одному из способов вольтов столб складывался из большого числа кружков цинка, серебра и влажного картона; серебро вскоре было заменено медью. Кружки располагались в определённом порядке: цинк, серебро, картон, снова цинк, серебро, картон и т. д. Наложённые друг на друга кружки образовывали столб, поэтому такой источник тока называли вольтовым столбом. К двум крайним кружкам, цинковому с одной стороны и серебряному с другой стороны, припаивались проволоочки, которые при соприкосновении или накаливании, или между ними возникала искра. Какие бы формы Вольта ни придавал своему столбу, он убеждался, что два разнородных металла, разделённые «влажным телом», представляют собой новый источник электричества, о котором прежде никто не знал.

Механизм взаимодействия металла с полярным растворителем или электролитом. При погружении в полярный растворитель (например, в воду) или в раствор электролита какого-либо металла начинается происходить взаимодействие между твёрдой фазой (металлом) и жидкой фазой. Такая система называется *электродом*.

Электрод — это система, состоящая из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью (металл или полупроводник) и ионного проводника (расплав, раствор электролита или твёрдый электролит).

Вы помните, что кристаллическая решётка металла состоит из положительно заряженных ионов (катионов) и свободных валентных электронов (электронного газа). В отсутствие водного раствора выход катионов металла из кристаллической решётки металла маловероятен, так как этот процесс требует больших энергетических затрат. При погружении металла в водный раствор его соли полярные молекулы воды, взаимодействуя с катионами металлической решётки на её поверхности, облегчают переход катионов из металла в раствор.

Следует подчеркнуть, что катионы в металлической решётке существенно отличаются от гидратированных катионов этого же металла в растворе. Благодаря *гидратации* переход ионов в раствор — **процесс ионизации** — становится энергетически выгодным:



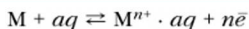
где M — металл, $M^{n+} \cdot aq$ — гидратированный катион металла, \bar{e} — электрон.

В результате этого процесса поверхность металла заряжается отрицательно, а слой электролита около него — положительно.

Параллельно с процессом ионизации в растворе всегда возможен обратный процесс — **осаждение металла** (переход катиона с потерей гидратной оболочки на поверхность металла):



По мере перехода катионов в раствор возрастает отрицательный заряд металла и положительный заряд слоя электролита, прилегающего к металлу. Выход положительных ионов металла из отрицательно заряженной поверхности электрода затрудняется под действием электростатических сил притяжения. Они же способствуют обратному процессу: переходу катиона металла с потерей гидратной оболочки из электролита в металл. Когда скорости ионизации и осаждения сравняются, процесс обмена между металлом и электролитом достигнет состояния равновесия:



Процесс обмена приведёт к образованию на границе *металл/электролит* **двойного электрического слоя**. Схематически образование двойного электрического слоя представлено на рисунке 33.

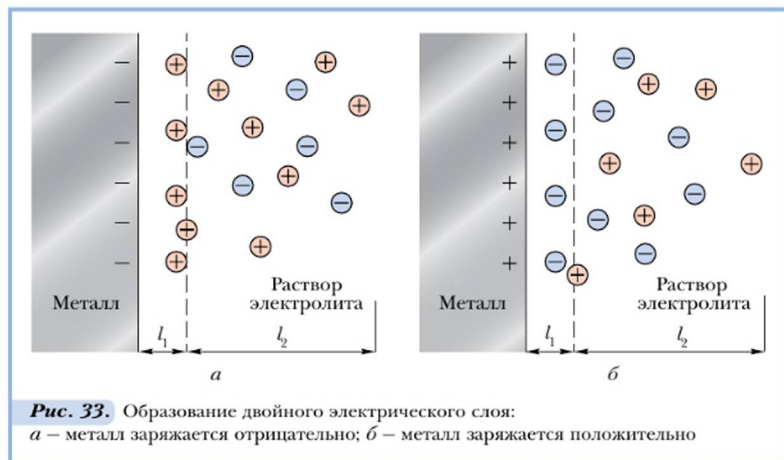


Рис. 33. Образование двойного электрического слоя:
а – металл заряжается отрицательно; б – металл заряжается положительно

На приведённых диаграммах: l_1 – плотный слой ионов, l_2 – диффузионный слой. В первом случае уже после перехода в раствор очень небольшого числа ионов заряд двойного слоя настолько возрастает, что дальнейшее растворение металла прекращается. Во втором случае катионы будут осаждаться до тех пор, пока заряд на поверхности не достигнет такой величины, при которой дальнейшее осаждение станет невозможным из-за отталкивания одноимённых зарядов поверхности металла и его ионов.

Когда имеются два противоположно заряженных тела, говорят, что между ними существует *разность потенциалов*. Такая разность потенциалов устанавливается и здесь, в двойном электрическом слое на границе *металл/раствор*. Переход ионов из металла в раствор и обратно создаёт между ними разность потенциалов. Пару *металл/раствор*, как было сказано выше, принято называть электродом. В этом случае потенциал называется *электродным*.

Величина электродного потенциала обусловлена природой *металла* и *электролита*. В случае электрода $M|M^+$ заряд металлической поверхности зависит прежде всего от прочности металлической решётки и энергии

гидратации катионов металла. Если энергия связи катиона металла в решётке меньше, чем энергия гидратации этого катиона, то поверхностный металлический слой заряжается отрицательно. В противном случае, когда энергетические затраты на выход катиона металла из решётки не компенсируются процессом гидратации, более вероятен обратный процесс — потеря гидратированным катионом гидратной оболочки и внедрение его в металлическую решётку, что вызовет положительный заряд металлической поверхности.

Итак, при погружении металла в раствор соответствующего электролита протекают два взаимно обратных процесса: выход катионов металла из металлической кристаллической решётки и осаждение катионов металла на поверхности металла. Через некоторое время устанавливается химическое равновесие, причём степень смещения этого равновесия в сторону процесса осаждения или в сторону выхода катионов из решётки зависит от природы металла. Таким образом, знак и величина электродного потенциала зависят прежде всего от природы металла, а также от концентрации электролита и от температуры.

Устройство и работа гальванического элемента. Существует множество различных гальванических элементов. Рассмотрим механизм работы гальванического элемента на примере медно-цинкового элемента (элемента Даниэля — Якоби).

Гальванические элементы (химические источники тока) — это устройства, которые применяются для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию. Гальванический элемент представляет собой систему, состоящую из двух электродов, соединённых электролитическим ключом. Электрический ток в нём вырабатывается благодаря окислительно-восстановительной реакции. При этом процессы окис-

ления и восстановления пространственно разделены, а переход электронов осуществляется по внешней цепи через электролитический ключ.

Один из вариантов элемента Даниэля — Якоби можно представить так: сосуд, разделённый *пористой перегородкой* (рис. 34). В одном отделении медный электрод находился в растворе сульфата меди (II), а в другом — цинковый электрод в растворе сульфата цинка. Сосуды с сульфатом цинка и меди (II) соединены либо полупроницаемой перегородкой, либо трубкой, заполненной концентрированным раствором хлорида калия. Это так называемый *электролитический мостик*, который служит ионным проводником между двумя сосудами.

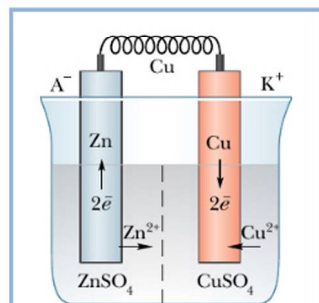
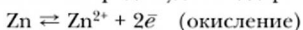


Рис. 34. Схематическое изображение элемента Даниэля — Якоби

При замыкании цепи элемента начинается направленное движение электронов от цинкового электрода к медному. Перемещение электронов по внешней электрической цепи (электрический ток) обуславливает работу потребителя электрической энергии (свечение электрической лампочки, работу электродвигателя и т. д.). Какие изменения происходят на электродах в этот момент?

Окислительно-восстановительные реакции на электродах. Переход электронов от цинкового электрода приводит к нарушению первоначального равновесия, и электродный потенциал должен был бы измениться. Однако пока существует электрохимическая система $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, будут сохраняться и все свойства, присущие ей, в том числе и соответствующий электродный потенциал. Несмотря на ушедшие к медному электроду электроны, потенциал цинкового электрода будет поддерживаться за счёт протекания процесса:



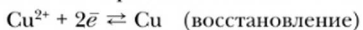
то есть за счёт разрушения цинка (переход ионов Zn^{2+} в раствор). Этот процесс сопровождается появлением новых зарядов (электронов) на цинке. Таким образом, перемещение электронов во внешнюю цепь компенсируется появлением новых электронов за счёт *окисления цинка*.



Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется *анодом*.

В данном гальваническом элементе цинк является анодом.

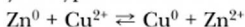
Электроны, перешедшие по внешней цепи на медь, также должны нарушить первоначальное состояние равновесия. Однако пока существует электрод $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$, будет поддерживаться и соответствующий потенциал. Это возможно только в том случае, если поступившие к меди электроны израсходуются в ходе процесса, потребляющего электроны. Таким процессом может быть только процесс *восстановления ионов меди*:



Электрод, на котором протекает реакция восстановления, называется *катодом*.

В данном гальваническом элементе медь является катодом.

Суммируя анодную (окисление) и катодную (восстановление) реакции, получим уравнение окислительно-восстановительного процесса:



Самопроизвольное протекание этого процесса обуславливает работу гальванического элемента. Как видим, это известная окислительно-восстановительная реакция вытеснения активным металлом менее активного из

раствора его соли. В любой окислительно-восстановительной реакции процессы восстановления и окисления протекают одновременно и взаимосвязанно. И в гальваническом элементе, хотя процессы окисления и восстановления пространственно разделены (проходят на разных электродах), они взаимосвязаны: электроны процесса окисления анода участвуют в процессе восстановления на катоде.

Таким образом, в любом химическом источнике электрической энергии **электрический ток — это результат самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах.**

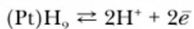
Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой (ЭДС) элемента*. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

Проблема. Как количественно охарактеризовать величину электродного потенциала?

Метода непосредственного экспериментального измерения *разности потенциалов* ΔE в системе *металл/раствор* не существует. Однако можно определить относительную величину разности потенциалов *металл/раствор*, сравнив её с разностью потенциалов в какой-либо другой системе *электрод/раствор* (электрод сравнения). Для этого надо составить гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения и измерить ЭДС такого элемента — она равна разности скачков электродных потенциалов в двойном электрическом слое для двух электродов.

Существуют металлы, отличающиеся высокой химической стойкостью (платина, золото и др.), которые практически не могут посылать свои ионы в раствор. Однако такие металлы могут адсорбировать молекулы, атомы и ионы других веществ. Подобные электроды называют *инертными*.

В качестве электрода сравнения используют **нормальный водородный электрод**, представляющий собой погружённую в стандартный раствор серной кислоты платиновую пластинку, покрытую тонкодисперсной платиной (платиновая чернь), непрерывно насыщаемую водородом под давлением, равным нормальному атмосферному ($1,0^{13} \cdot 10^5$ Па). Обычно для насыщения поверхности платины водород продувается через электролит так, чтобы пузырьки газа омывали электрод. Стандартным раствором серной кислоты является раствор, в котором концентрация водородных ионов $c(H^+) = 1$ моль/л. При каталитическом действии платиновой черни на поверхности такого электрода устанавливается равновесие:



Скачок потенциала отвечает установлению равновесия между катионами H^+ и газом H_2 посредством платиновой поверхности, адсорбирующей водород. На границе *металл/раствор* возникает разность потенциалов, которая принята равной нулю. В действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам неизвестно. Поэтому определение потенциала

любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала.

Схематически прибор для определения электродного потенциала металла изображён на рисунке 35.

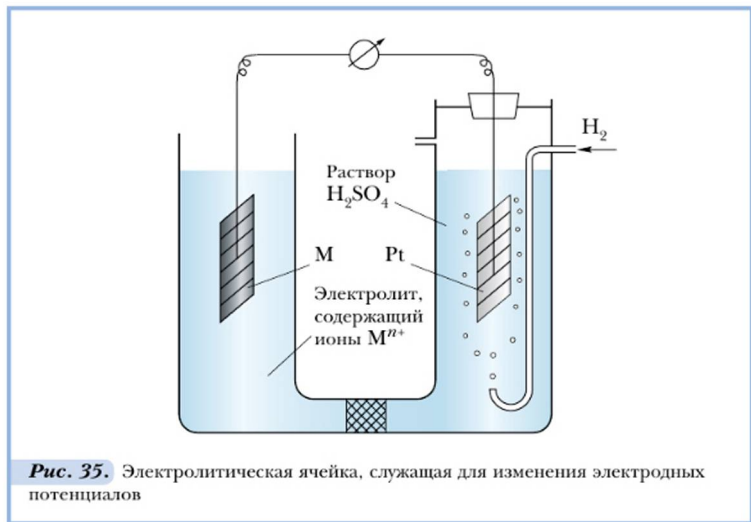


Рис. 35. Электролитическая ячейка, служащая для изменения электродных потенциалов

За условную величину, характеризующую потенциал рассматриваемого электрода, принимают ЭДС гальванического элемента, составленного из этого электрода и нормального водородного электрода. Эту величину называют электродным потенциалом данного электрода. Электродному потенциалу присвоен знак, одинаковый со знаком заряда этого электрода по отношению к нормальному водородному электроду.

Таким образом, электродный потенциал данного электрода E^0 — это величина, равная его потенциалу по отношению к нормальному водородному электроду.

Нормальным (стандартным) потенциалом данного электрода называется электродный потенциал, когда концентрация ионов, которыми определяется электродный процесс, равна 1. Нормальные электродные потенциалы при стандартных условиях, расположенные в порядке возрастания, образуют **ряд стандартных электродных потенциалов**.

Нормальные электродные потенциалы при стандартных условиях для некоторых электродов приведены в таблице 24. Обратите внимание, что

Таблица 24. Стандартные электродные потенциалы
в водных растворах при 25 °С (T = 298 K)

Окисленная форма акцептор электронов		+ $n\bar{e}$	Восстановленная форма донор электронов		E^0 , В
Очень слабый окислитель	$\text{Li}^+ + \bar{e}$	\rightleftharpoons	Li	Сильный восстано- витель	-3,05
	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Ca		-2,87
	$\text{Na}^+ + \bar{e}$	\rightleftharpoons	Na		-2,71
	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	\rightleftharpoons	Al		-1,66
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Zn		-0,76
	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e}$	\rightleftharpoons	Cr		-0,74
	$\text{S} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	S^{2-}		-0,45
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Fe		-0,44
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e}$	\rightleftharpoons	Cr^{2+}		-0,41
	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Ni		-0,25
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Sn		-0,14
	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Pb		-0,13
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	H_2		0,0
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$		+0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Sn^{2+}		+0,15
Сильный окислитель	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Очень слабый восстано- витель	+0,20
	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Cu		+0,34
	$\text{I}_2 + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	2I^-		+0,54
	$\text{MnO}_4^- + \bar{e}$	\rightleftharpoons	MnO_4^{2-}		+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		+0,60
	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}		+0,77
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	2Hg		+0,80
	$\text{Ag}^+ + \bar{e}$	\rightleftharpoons	Ag		+0,80
	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	Hg		+0,85
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$		+0,96
	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$		+1,00
	$\text{Br}_2 + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	2Br^-		+1,07
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$		+1,23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e}$	\rightleftharpoons	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		+1,33
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	2Cl^-		+1,36
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		+1,52
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$		+1,78
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$		+2,07
	$\text{F}_2 + 2\bar{e}$	\rightleftharpoons	2F^-		+2,87

Усиление электроакцепторной способности окисленной формы

Усиление электронодонорной способности восстановленной формы

нормальный электродный потенциал зависит не только от вида материала, но и от величины заряда его ионов в растворе. Например, электродные потенциалы Cu/Cu^+ и Cu/Cu^{2+} , Fe/Fe^{2+} и Fe/Fe^{3+} будут различные.

Направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций. Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решить вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.

Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, то есть от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Но это означает, что первая из этих систем будет выступать в качестве восстановителя, а вторая — в качестве окислителя. Следовательно, в гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором *электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, то есть восстанавливается*. При непосредственном взаимодействии веществ возможное направление реакции будет, конечно, таким же, как и при её осуществлении в гальваническом элементе.

Если окислитель и восстановитель расположены далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление реакции практически полностью определяется их взаимным положением в этом ряду. Например, цинк ($E^0 = -0,763 \text{ В}$) будет вытеснять медь ($E^0 = +0,337 \text{ В}$) из водного раствора её соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора. Если же величины E^0 для окислителя и восстановителя близки друг к другу, то при решении вопроса о направлении самопроизвольного протекания реакции необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы также и концентраций соответствующих веществ.

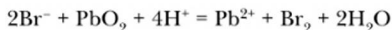
В таблице 24 приведён ряд стандартных электродных потенциалов для различных электрохимических систем. Сопоставляя их друг с другом, можно решить вопрос о самопроизвольном протекании большого числа окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях.

Пример

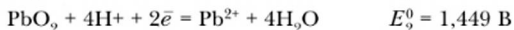
Установить направление возможного протекания реакции:



Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



В таблице находим стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:



Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку здесь E_2^0 значительно больше, чем E_1^0 , то бромид-ион будет служить восстановителем и окисляется диоксидом свинца: при стандартных условиях реакция будет самопроизвольно протекать в сторону образования брома и нитрата свинца (II).

Чем дальше находится та или иная система в ряду стандартных потенциалов, то есть чем больше её стандартный потенциал, тем более сильным окислителем является её окисленная форма. И, наоборот, чем раньше расположена система в ряду, то есть чем меньше значение E^0 , тем более сильный восстановитель её восстановленная форма. Среди окисленных форм конца ряда стандартных электродных потенциалов мы видим такие сильные окислители, как фтор, пероксид водорода, перманганат-ион. Самые сильные восстановители — восстановленные формы систем начала ряда стандартных электродных потенциалов: щелочные и щелочноземельные металлы.

При протекании окислительно-восстановительных реакций концентрации исходных веществ падают, а продуктов реакции — возрастают. Это приводит к изменению величин потенциалов обеих полуреакций: электродный потенциал окислителя падает, а восстановителя — возрастает. Когда потенциалы обоих процессов становятся равными друг другу, реакция заканчивается — наступает состояние химического равновесия.

Основные понятия

Гальванический элемент • Электрод • Двойной электрический слой • Анод • Катод • Нормальный водородный электрод • Ряд стандартных электродных потенциалов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое гальванический элемент? Приведите примеры гальванических элементов.
- ▲ 2. Опишите устройство элемента Даниэля — Якоби. За счёт каких процессов он работает?
- 3. Почему невозможно непосредственно измерить электродный потенциал на границе *металл/раствор*? Каким образом количественно характеризуют электродные потенциалы электродов?
- 4. Что такое нормальный водородный электрод? Изобразите соответствующую схему. Какие реакции происходят в стандартном водородном электроде?

- 5. Какова функция электролитического мостика в гальваническом элементе? Будет ли работать гальванический элемент без электролитического мостика?
- 6. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента, в котором концентрации ионов Ag^+ и Cd^{2+} равны 1 моль/л. Напишите уравнения реакции, протекающей при работе данного гальванического элемента. Составьте схему гальванического элемента.
- 7. Используя ряд стандартных электродных потенциалов, предскажите направление самопроизвольного осуществления процесса:
 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{Fe}^{3+}$
- ★ 8. К химическим источникам тока, кроме гальванических элементов, относят также аккумуляторы и топливные элементы. Используя дополнительную литературу и Интернет, напишите реферат о химических источниках тока.

§26

Электролиз



Какие процессы будут происходить при пропускании через раствор электролита постоянного электрического тока?

Одним из важнейших примеров окислительно-восстановительных реакций являются те, которые происходят на электродах, если через раствор или расплав электролита пропустить постоянный электрический ток. Совокупность таких реакций и есть *электролиз*.



Электролиз — это окислительно-восстановительные реакции, происходящие на электродах при пропускании через раствор или расплав электролита электрического тока от внешнего источника.

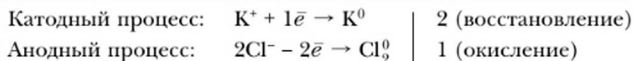
Электрод, на котором происходит *окисление*, называется **анод**, электрод, на котором происходит *восстановление*, — **катод**. При электролизе анод заряжен положительно, катод — отрицательно.

Электролиз расплавов электролитов. В расплавах электролитов на катоде происходит восстановление катионов металлов, на аноде — окисление анионов кислотного остатка или гидроксид-анионов. Рассмотрим *электролиз расплава хлорида калия*.

В расплаве хлорид калия диссоциирует на ионы:



Катионы K^+ направляются к катоду, отрицательно заряженному электроду. Там происходит *восстановление калия* – катодный процесс. Анионы Cl^- направляются к аноду, положительно заряженному электроду. Там происходит *окисление ионов хлора* – анодный процесс.

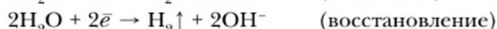


Складываем левые и правые части уравнений:



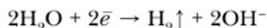
Таким образом, **на катоде восстанавливаются катионы, а на аноде окисляются анионы.**

Электролиз растворов электролитов. При электролизе растворов электролитов на электродах происходит окисление или восстановление воды:

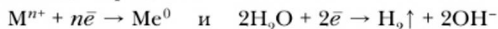


Процессы, которые происходят при электролизе водных растворов электролитов на катоде:

- катионы металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжения металлов до **Al**, не разряжаются на катоде. В этом случае происходит только *восстановление воды*:



- катионы металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений металлов от **Al** до **H₂**, разряжаются одновременно с молекулами воды. Происходят процессы:



- катионы металлов, расположенных в ряду напряжений после **H₂**, восстанавливаются **на катоде**:



Li Rb K Ba Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Co Pb (H ₂)	Cu Hg Ag Pt Au
Восстанавливается вода: $2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$	Восстанавливаются металл и вода: $Me^{z+} + z\bar{e} = Me$ $2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$	Восстанавливается металл: $Me^{z+} + z\bar{e} = Me$

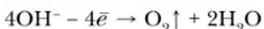
Процессы, происходящие при электролизе водных растворов электролитов **на аноде**, зависят от того, какой анод задействован — инертный или активный.

Инертный анод — анод, материал которого не окисляется в ходе электролиза (например, электрод из платины).

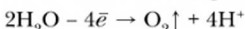
Активный анод — анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза.

При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, раствора фтороводорода и фторидов **на инертном аноде** происходит **окисление воды** с выделением кислорода, которое зависит от среды:

- в щелочной среде:



- в кислой или нейтральной среде:



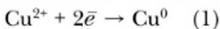
При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) **на аноде разряжаются анионы**.

Процессы, которые происходят при электролизе водных растворов солей с инертным анодом:

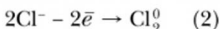
- на катоде восстанавливаются *ионы металла*, на аноде окисляются *анионы кислотного остатка*. Например, хлорид меди (II) в растворе самопроизвольно распадается на ионы:



Тогда на катоде могут восстанавливаться либо ионы меди, либо молекулы воды: Cu^{2+} , H_2O . Медь находится в ряду напряжений металлов значительно правее алюминия, поэтому на катоде восстанавливаются именно ионы меди:

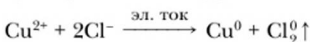


На аноде могут окисляться либо хлорид-ионы, либо молекулы воды: Cl^- , H_2O . На аноде окисляются в первую очередь анионы бескислородных кислот:

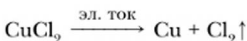


Складываем левые и правые части уравнений (1) и (2).

Суммарное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение:

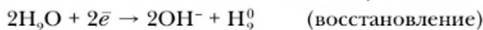


- на катоде восстанавливаются *молекулы воды*, на аноде окисляются *анионы кислотного остатка*. Примером может стать электролиз раствора поваренной соли. В водном растворе соль распадается на ионы:

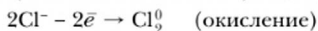


Какие частицы восстанавливаются на катоде: ионы натрия или молекулы воды? Na^+ или H_2O ?

Натрий расположен в ряду напряжений металлов до Al, поэтому на катоде восстанавливаются, конечно, молекулы воды:

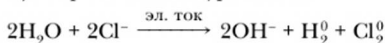


А какие частицы будут окисляться на аноде: ионы хлора или молекулы воды? В первую очередь окисляются ионы бескислородных кислотных остатков (если это только не F^-) Cl^- , H_2^0 :

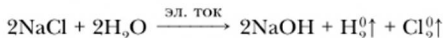


Складываем левые и правые части уравнений катодного и анодного процессов.

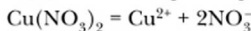
Суммарное ионное уравнение:



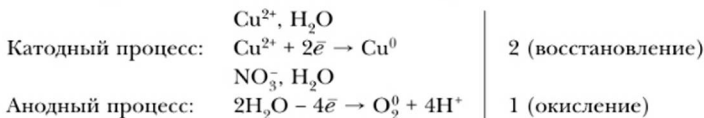
Молекулярное уравнение:



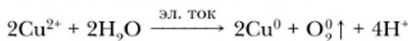
• на катоде восстанавливаются *катионы металла*, на аноде окисляются *молекулы воды*. Примером может стать электролиз раствора нитрата меди (II). В водном растворе соль нитрат меди (II) распадется на ионы:



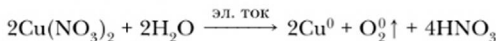
Запишем уравнения катодных и анодных процессов:



Суммарное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение:



Применение электролиза. Для защиты металлических изделий от коррозии на их поверхности с помощью электролиза наносят тончайший слой другого металла или делают многослойные покрытия. Эта отрасль прикладной электрохимии называется *гальваностегией*. Другая область электрохимии – *гальванопластика* – это получение точных металлических копий с различных предметов. Электролиз используется также для получения многих металлов – щелочных, щелочноземельных, алюминия, лантаноидов и др., а также для очистки некоторых металлов от примесей.

Вопросы и задания

1. Определите, какие продукты образуются на катоде и на аноде в случае электролиза водного раствора: а) нитрата меди(II); б) бромиды натрия; в) сульфата магния; г) иодида калия.
2. Составьте уравнения электролиза растворов: хлорида ртути(II), нитрата серебра, карбоната натрия. Какие продукты образуются на катоде и на аноде?
3. Используя дополнительные источники информации, в том числе Интернет, подготовьте мультимедийную презентацию о применении электролиза.

§27

Коррозия металлов
и способы защиты от неё

- ? Какой процесс называется коррозией?
Какие виды коррозии вам известны?
Какие существуют способы защиты от коррозии?

Поверхность изделий из большинства металлов при контакте с окружающей средой подвергается химическому воздействию и разрушению — **коррозии** (лат. *corrosio* — «разъедание»). Причиной коррозии является способность некоторых металлов и их сплавов вступать в окислительно-восстановительные реакции с веществами окружающей среды. Как и электролиз, коррозия относится к электрохимическим процессам. Коррозия является причиной огромных потерь металлов и их сплавов, поэтому борьба с ней — важнейшая мировая проблема человечества.

В зависимости от характера воздействия различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

Химическая коррозия. В агрессивных средах, не проводящих электрический ток, например газах, при высоких температурах обычно развивается *химическая коррозия*. Она возникает в случаях, когда металл или его сплав непосредственно взаимодействует с сухими агрессивными газами, жидкостями — неэлектролитами, а также некоторыми твёрдыми веществами. При химической коррозии происходит непосредственное окисление металла веществами окружающей среды.

Так, железо при нагревании соединяется с кислородом воздуха и образуются оксиды (окалины). При окислении воздухом некоторых металлов (Al, Cu, Ni и др.) на их поверхности образуется оксидная плёнка, защищающая

их от дальнейшей коррозии. Некоторые металлы (Fe, Cr, Ti и др.) специально *пассивируют*, то есть наращивают на их поверхности плотную защитную плёнку. Химическая коррозия встречается, например, на химических производствах (при контакте металлов с кислородом, галогенами, оксидами азота и другими окислителями), при зубопротезировании (в основном при изготовлении и починке протезов) и т. д.

Электрохимическая коррозия. Эта коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя вследствие возникновения в металле локальных микрогальванических пар, которые возникают из-за неоднородности металлов и их сплавов. Неоднородность металлов и сплавов обусловлена различными причинами: наличием металлических и неметаллических примесей, механическими деформациями и напряжениями.

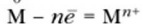
Электрохимическая коррозия может протекать:

- в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде;
- в атмосфере любого влажного газа;
- в почве.

Анодом при коррозии являются те участки металлической поверхности, которые содержат включения более активного металла, дефекты кристаллической решётки или испытывают повышенные механические напряжения. На аноде происходит окисление металла, в результате чего его катионы переходят в раствор:

Анод(–):

0

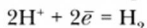


Катодом служат те участки поверхности металла, которые содержат включения менее активного металла, неметаллические примеси и загрязнения или ненапряжённые, недеформированные участки металлической поверхности. На катодных участках всегда происходит восстановление компонентов окружающей среды. Например:

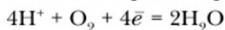
- в нейтральной среде в присутствии кислорода:



- в кислой среде:



- в кислой среде в присутствии кислорода:



Таким образом, *разрушение металла за счёт его окисления происходит на анодных участках.*

Схема атмосферной коррозии представлена на рисунке 36. Образование ржавчины отражают уравнения:

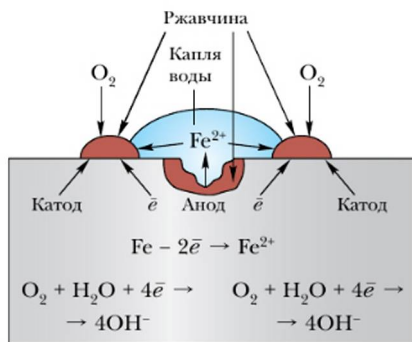
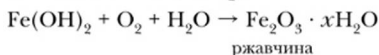
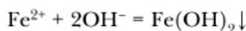


Рис. 36. Атмосферная коррозия железа



Суммарно процесс ржавления железа можно выразить уравнением:



Наиболее устойчивы к коррозии благородные металлы (Au, Pt).

Электрохимическая коррозия металлов усиливается при наличии в воде не только растворённого кислорода, но также солей и кислот, которые увеличивают скорость восстановления компонентов среды. Кислая среда способствует растворению продуктов коррозии, а это в свою очередь активизирует катодные процессы, а следовательно, и скорость разрушения металла на аноде.

Способы защиты от коррозии. Все способы защиты от коррозии металлов подразделяются на две большие группы: *неэлектрохимические* (легирование металлов, защитные покрытия, введение ингибиторов, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование) и *электрохимические* (протекторная защита, катодная защита, анодная защита).

Легирование металлов — это эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов, при котором в состав сплавов вводят компоненты (хром, никель, вольфрам и др.), вызывающие пассивность металла. Например, в состав нержавеющей стали добавляют хром ($\approx 12\%$ по массе).

Защитные покрытия — это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл. Материалами для *металлических защитных покрытий* могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). *Неметаллические защитные покрытия* могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие этих покрытий сводится к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и т. д. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными плёнками, резиной.

Изменение свойств коррозионной среды связано со снижением концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении, например деаэрация (уменьшение концентрации кислорода), снижение концентрации ионов водорода, то есть повышение pH (подщелачивание).

Рациональное конструирование изделий заключается в уменьшении числа опасных, с точки зрения коррозии, участков — сварных швов, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов, а также в специальной защите этих участков от коррозии.

Введение ингибиторов заключается в обработке среды или упаковки для металлических изделий веществами, тормозящими коррозию (например, техническими маслами).

Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса и осуществляется несколькими способами. Один из них — присоединение к защищаемой конструкции металла протектора (от лат. *protector* — «защитник») из более активного металла (например, присоединение слитков цинка или магния к корпусам судов, трубопроводов). В воде или во влажной почве протектор становится анодом и подвергается коррозии вместо защищаемого металла.

Катодная защита состоит в том, что металл покрывают другим металлом, менее активным, чем защищаемый. Например, лужёное железо — это железо, покрытое оловом. Олово имеет плотную оксидную плёнку, устойчивую к кислороду и воде, поэтому эффективно защищает железо. Однако при механическом повреждении оловянного покрытия железо как более активный металл становится анодом, окисляется и разрушается.

Анодная защита — это покрытие защищаемого изделия более активным металлом, чем основной. Например, оцинкованное железо, в котором роль анода выполняет цинк. Именно он в агрессивной среде окисляется и разрушается. Железо не подвергается коррозии до тех пор, пока весь цинк не окислится.


Основные понятия

Коррозия (химическая, электрохимическая) • Способы защиты от коррозии

Вопросы и задания


1. В каких случаях развивается химическая коррозия? Приведите примеры.
2. Как протекает электрохимическая коррозия? Приведите примеры.
3. Заполните следующую таблицу.

Методы защиты от коррозии	Принцип действия	Область применения


-  4. Оформите реферат, посвящённый проблеме сохранения памятников от воздействия внешней среды, используя Интернет.

§28

Классификация химических реакций

-  Что такое химические реакции?
Каковы признаки осуществления реакций?
По каким критериям можно классифицировать реакции?

С первых шагов изучения химии мы говорим о химических реакциях. Действительно, химические процессы являются одним из главных предметов химической науки. Что же отличает химические реакции от других видов взаимодействий?

 **Химические реакции** — это процессы превращения одних веществ в другие.

Каким образом эти процессы происходят? Мы знаем, что в ходе любой реакции разрушаются химические связи между частицами исходных веществ, атомы, молекулы или ионы перегруппировываются, возникают новые химические связи.

Обобщая наши знания о химических реакциях, важно рассмотреть, почему, при каких условиях и как они осуществляются. Отвечая на все эти вопросы, следует иметь в виду, что способность вещества вступать в те или иные реакции — его **реакционная способность** — зависит от природы вещества, его состава и строения, которые, в свою очередь, определяют свойства вещества. Важно также понимать, выгодно ли образование новых химических связей, будет ли компенсирована энергия, затраченная на разру-

шение связей в исходных веществах. Все эти проблемы рассматривает *химическая термодинамика*. Не менее важно представлять себе, как будет осуществляться химическая реакция, по какому механизму и каковы условия её «запуска». Этот круг вопросов решает *химическая кинетика*.

Вокруг нас и внутри нас непрерывно осуществляются тысячи разнообразных химических реакций. Для того чтобы сориентироваться в многообразии химических реакций, нужна их систематизация. Важнейшей логической операцией систематизации является *классификация*.

Из курса неорганической химии вы знаете, что химические реакции различаются *по числу и составу реагирующих веществ* (табл. 25).

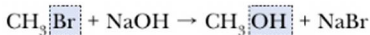
Таблица 25. Классификация реакций по числу и составу реагирующих веществ

Тип реакций	Пример
<i>Реакции соединения</i> – реакции, в ходе которых из нескольких простых или сложных веществ образуется сложное вещество	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$
<i>Реакции разложения</i> – реакции, в ходе которых из сложного вещества образуется несколько других простых или сложных веществ	$2\text{HgO} \xrightarrow{t} 2\text{Hg} + \text{O}_2\uparrow$ $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$
<i>Реакции замещения</i> – реакции, в ходе которых в результате взаимодействия простого и сложного веществ образуются другое простое и другое сложное вещества	$2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cu}$ $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Реакции обмена</i> – реакции, в ходе которых в результате взаимодействия двух сложных веществ образуются два других сложных вещества	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Типология химических реакций между органическими веществами иная. Здесь важно определить, как преобразуется органическое вещество: происходит ли замещение одних атомов в его молекуле другими или осуществляется присоединение (за счёт π-связи) и др. В связи с этим в органической химии выделяют следующие типы реакций.

1. Реакции замещения

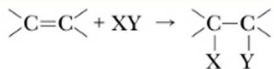
В этих реакциях какой-либо атом или группа атомов замещает в молекуле органического вещества другой атом или группу атомов:



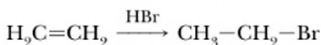
В неорганической химии мы бы могли отнести такую реакцию к реакциям обмена. В органической химии важны прежде всего те изменения, которые претерпела органическая молекула: атом брома в молекуле бромметана замещён на гидроксильную группу —ОН. Поэтому эта реакция относится к реакциям замещения.

2. Реакции присоединения

В результате таких реакций какой-либо реагент присоединяется к молекуле органического вещества по кратной (двойной или тройной) связи:

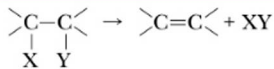


В случае кратной связи одна общая электронная пара обуславливает σ -связь, остальные — π -связи. В ходе реакций присоединения происходит разрыв именно менее прочной π -связи. Например:

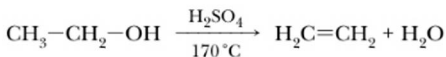


3. Реакции отщепления

В таких реакциях две σ -связи C—X и C—Y разрываются, а новая углерод-углеродная π -связь формируется:



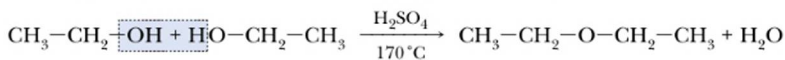
Например, *внутримолекулярная* дегидратация спиртов:



Возможен и другой случай: две взаимодействующие молекулы объединяются в одну за счёт отщепления продукта XY:



Например, *межмолекулярная* дегидратация спиртов:



Для классификации химических реакций существуют и другие критерии.

По *признаку обратимости* реакции могут быть **обратимыми** и **необратимыми** (табл. 26).

Таблица 26. Классификация химических реакций по признаку обратимости

Химические реакции	
необратимые	обратимые
<p>Реакции, которые осуществляются только в прямом направлении. Они происходят до полного расходования одного из реагентов.</p> <p>Примеры:</p> $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ <p>(горение метана)</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>(реакция ионного обмена)</p>	<p>Реакции, которые протекают как в прямом, так и в обратном направлении при одних и тех же условиях.</p> <p>Примеры:</p> $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[t, p, \text{Fe}]{} 2\text{NH}_3$ <p>(синтез аммиака)</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>(этерификация)</p>

По *тепловому эффекту* различают реакции **экзотермические** и **эндотермические** (табл. 27).

Таблица 27. Классификация химических реакций по тепловому эффекту

Химические реакции	
экзотермические	эндотермические
<p>Реакции, которые осуществляются с выделением тепла.</p> <p>Пример:</p> $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + Q$ <p>(реакция горения пропана)</p>	<p>Реакции, которые осуществляются с поглощением тепла.</p> <p>Пример:</p> $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow - Q$ <p>(реакция разложения карбоната кальция)</p>

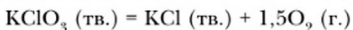
Проблема. Почему гидрирование этилена — экзотермический, а бензола — эндотермический процессы? Дайте мотивированный ответ.

Одним из важнейших признаков для классификации реакций является **термодинамический критерий**, оценка возможности их осуществления. Давайте вспомним, на какие группы можно подразделить все химические процессы по признаку возможности их осуществления в данных условиях? Термодинамическая осуществимость того или иного процесса зависит от знака ΔG° : термодинамически осуществимыми являются реакции, для которых $\Delta G < 0$. В зависимости от знака энтропийного и энтальпийного факторов можно выделить следующие разновидности реакций.

1. Экзотермические реакции, в ходе которых энтропия возрастает:

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0$$

Реакции самопроизвольно осуществимы в данных условиях и необратимы, например:

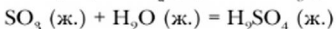
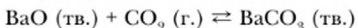


К реакциям такого типа можно отнести многие реакции горения как простых, так и сложных веществ.

2. Экзотермические реакции, в ходе которых энтропия убывает:

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S < 0$$

Например:



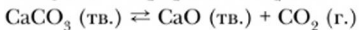
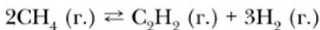
Несмотря на убывание энтропии, такие реакции осуществимы за счёт выделения теплоты, как правило, при невысоких значениях температуры, когда вклад энтропийного фактора не столь значителен.

3. Эндотермические реакции, в ходе которых энтропия возрастает:

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S > 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтропийный фактор, но противодействует энтальпийный, знак ΔG° зависит от их соотношения. Реакции обратимы.

Например:



Очень часто такие реакции при стандартных условиях (298 K) практически неосуществимы, но они становятся возможны при более высокой температуре, когда вклад энтропийного фактора значительно возрастает.



Почему среди перечисленных реакций не рассмотрены эндотермические процессы, в ходе которых энтропия убывает?

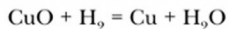
Большинство реакций принадлежит к более сложному комбинированному типу.

Классификация реакций по *признаку изменения степеней окисления* атомов элементов приведена на рисунке 37.

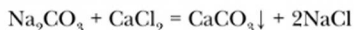


Напомним, что **окислительно-восстановительные реакции** — это реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов элементов.

Примером окислительно-восстановительной реакции может быть восстановление меди из оксида меди (II):



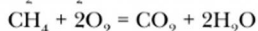
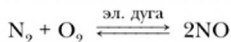
Примером реакции без изменения степеней окисления может быть реакция ионного обмена:



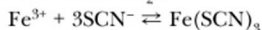
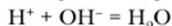
Окислительно-восстановительные реакции, в свою очередь, подразделяются на межмолекулярные и внутримолекулярные.

По числу фаз в реакционной системе реакции разделяются на реакции в *гомогенных* и *гетерогенных системах*.

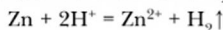
Приведём примеры таких реакций. Так, реакциями, происходящими в **гомогенных системах**, являются реакции между газами:

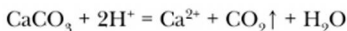


Примерами реакций в гомогенных системах могут служить реакции в растворах электролитов:

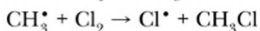
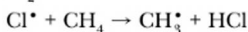
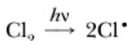
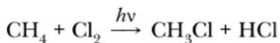


Многие реакции происходят в **гетерогенных системах**. Это, как правило, реакции с участием веществ в твёрдой фазе. В таких случаях реакции осуществляются на поверхностях раздела фаз. Например:





С точки зрения *химической кинетики* реакции также можно подразделить на **простые** (осуществляются в одну стадию) и **сложные** (осуществляются в несколько стадий). Большинство химических реакций осуществляются в несколько стадий, т. е. являются сложными. Например, реакция хлорирования метана является сложной и происходит в несколько стадий:

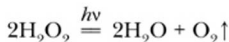


По способу воздействия на осуществление реакции могут быть каталитическими, фотохимическими, радиохимическими и т. д.

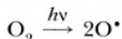
К фотохимическим реакциям относят реакции, происходящие под действием света. Многие реакции являются фотохимическими. Это, например, реакции галогенирования алканов, синтеза хлороводорода из хлора и водорода, процесс **фотосинтеза** в зелёных растениях:



Разложению под действием света подвергается пероксид водорода — здесь мы сталкиваемся с явлением фотолиза:



Фотохимической является и реакция синтеза озона из кислорода:



Обобщённая классификация реакций представлена в таблице 28.

Таблица 28. Классификация реакций

№ п/п	Классификационные признаки	Типы реакций
1	2	3
1	Тепловой эффект реакции	Экзотермические и эндотермические реакции

1	2	3
2	Число и состав реагентов и продуктов реакции	Реакции соединения, разложения, замещения и обмена
3	Изменение степени окисления элементов в ходе реакции	Окислительно-восстановительные и протекающие без изменения степеней окисления
4	Число фаз в системе	Гомогенные и гетерогенные реакции
5	Виды частиц, участвующих в элементарном акте реакции	Ионные, атомно-молекулярные, радикальные реакции
6	Молекулярность реакции	Мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные
7	Обратимость процесса	Обратимые и необратимые реакции
8	Способ воздействия на скорость реакции	Каталитические, фотохимические, радиационные и другие реакции
9	Число направлений осуществления реакций	Простые и сложные реакции

Основные понятия

Реакционная способность • Реакции соединения, разложения, замещения и обмена • Реакции присоединения и отщепления • Экзотермические и эндотермические реакции • Обратимые и необратимые реакции • Окислительно-восстановительные реакции • Реакции простые и сложные

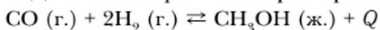
Вопросы и задания

1. Перечислите критерии, в соответствии с которыми можно классифицировать химические реакции.
2. Приведите по три примера органических и неорганических реакций, которые являются: а) обратимыми; б) необратимыми; в) экзотермическими; г) эндотермическими. Запишите уравнения таких реакций.
3. К какому типу можно отнести предложенные реакции (используйте для классификации разные критерии):
 а) разложение пероксида водорода;
 б) разложение нитрата свинца (II);
 в) разложение карбоната гидроксомеди (II);
 г) гидратация оксида кальция?

Опишите признаки каждой реакции.

4. Докажите, что в ряду *метанол — метаналь — муравьиная кислота* происходит окисление органического вещества. Что можно выбрать в качестве окислителя метанола до метанала; метанала до муравьиной кислоты? Запишите соответствующие уравнения реакций.

5. Дайте всестороннюю характеристику реакции:



Рассмотрите возможности смещения равновесия.

6. Приведите несколько примеров органических и неорганических обратимых реакций. Сопоставьте обратимость реакции с термодинамическим критерием возможности осуществления реакции.
7. Приведите 10 примеров каталитических реакций. Укажите катализаторы.

Теории кислот и оснований и их эволюция (Дополнительный материал к главе 6)

Рассмотрим кратко эволюцию взглядов на природу растворов и в их рамках — природу и взаимодействия кислот и оснований.

Термины **кислота** и **основание** сформировались ещё в XVII в., однако по ходу развития науки их содержание неоднократно пересматривалось и уточнялось. Длительное время кислоты и основания рассматривались с позиций **водородной теории**, утвердившейся в середине XIX в., в установлении которой ведущая роль принадлежала известному немецкому учёному Ю. Либиху.

К концу XIX в. накапливается значительный материал об электролитах и их электропроводности, изменивший взгляды на водные растворы, на свойства кислот и оснований. Исследования области разбавленных растворов Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Оствальда и других учёных заложили фундамент новой теории растворов.

Представление Г. Гельмгольца о том, что в водных растворах электролиты распадаются на свободные ионы, было затем развито и экспериментально подтверждено работами С. Аррениуса, который ввёл в теорию электролитов понятие о степени диссоциации, чётко сформулировал положения **теории электролитической диссоциации** (1887 г.). В развитие этой теории большой вклад внёс В. Оствальд, который ввёл понятие о константе диссоциации (1888 г.), установил **закон разведения**, связавший числовые значения степени и константы диссоциации с концентрацией растворов.

Лишь после появления теории электролитической диссоциации на её основе сформировалась первая научная **ионная теория кислот и оснований** (В. Оствальд, С. Аррениус, 1890 г.). Согласно этой теории кислоты — это

водородсодержащие соединения, способные при электролитической диссоциации выступать в роли источника ионов H^+ , а основания рассматривались как источник ионов гидроксида (OH^-). С учётом таких представлений, кислотами и основаниями являются только вещества, которые диссоциируют с образованием тех же ионов, что и вода. С этих же позиций В. Оствальд в 1899 г. рассмотрел и реакцию нейтрализации, которую свёл к взаимодействию ионов водорода и гидроксида: $H^+ + OH^- = H_2O + 57,3 \text{ кДж}$, без учёта, что такое количество тепла выделяется только при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Простота исходных положений теории электролитической диссоциации и основанной на ней теории кислот и оснований сделали её широко признанной. Однако главным недостатком этой теории была механистическая трактовка процесса диссоциации, исключаяющая активную роль воды в этом процессе, а также справедливость её лишь по отношению к слабым электролитам. Русские учёные И.А. Каблуков, В.А. Кистяковский, Л.В. Писаржевский и другие нашли путь к объединению этих теорий, отразили их единство. И.А. Каблуков также предположил существование гидратированных ионов.

Недочёты теории С. Аррениуса явились причиной появления **электростатической теории** Дебая — Хюккеля — Онгазера (1923—1925 гг.), которая объясняла поведение сильных электролитов в растворах.

Важной вехой в развитии взглядов на кислоты и основания явилось сформулированное А. Ганчем в 1917—1927 гг. понятие об **амфотерности**. Вы уже знакомились с этим явлением на примере оксидов и гидроксидов алюминия, цинка, марганца, аминокислот. У многих из вас могло сложиться впечатление, что амфотерность является индивидуальным проявлением свойств немногих соединений. На самом деле это не так. Как выяснилось, соединений, проявляющих амфотерность, очень много. Это свойство присуще даже сильным кислотам по отношению к другим сильным кислотам, о чём мы говорили, обсуждая протолитическую теорию.

Широкое исследование неводных растворов, развернувшееся в дальнейшем, позволило установить, что кислоты и основания проявляют свои свойства не только в водных, но и в неводных растворителях, обладающих амфотерностью и, вследствие этого, собственной ионизацией.

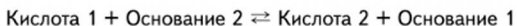
Теория электролитической диссоциации, границы которой замыкались лишь водными растворами электролитов, не могла объяснить и процессы, имеющие место в неводных растворах. Потребовалось создание новых, более широких и универсальных, теорий, объясняющих природу растворов. В 1923 г. одновременно были созданы две такие теории: **протонная теория кислот и оснований**, или **теория протолитического равновесия**, Й. Брёнстеда и Т. Лоури и **электронная теория кислот и оснований** Г. Льюиса.

Напомним, что согласно **протонной, или протолитической, теории кислот и оснований Брёнстеда — Лоури** кислоты — это вещества, способные отщеплять, отдавать протон (доноры протонов): $\text{кислота} \rightleftharpoons H^+ + \text{основание}$, а основания — это вещества, присоединяющие протон (акцепторы протонов): $\text{основание} + H^+ \rightleftharpoons \text{кислота}$.

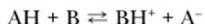
Протолитическая теория Брёнстеда — Лоури

Датский физикохимик Й. Брёнстед и английский химик Т. Лоури практически одновременно (1928—1929 гг.) предложили протолитическую теорию кислот и оснований.

Согласно этой теории кислоты при диссоциации отщепляют протоны, а основания их присоединяют, следовательно, кислота и основание сопряжены друг с другом в общее кислотно-основное взаимодействие. Кислотно-основное взаимодействие является протолитическим процессом, то есть процессом передачи протона от кислоты к основанию. В этом процессе участвуют две сопряжённые пары кислот и оснований:



Кислотно-основной процесс сопряжённых кислот и оснований может быть выражен общей схемой:



где AH, BH⁺ — кислоты; B, A⁻ — основания.

Вещества	Кислота	Основание
Определение	Донор катионов водорода	Акцептор катионов водорода
Примеры: <ul style="list-style-type: none">• молекулярные• катионные• анионные	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

Сравним кислоты и основания в свете протолитической теории.

Кроме кислот и оснований, выделяют амфотерные вещества.

Амфотерные вещества (амфолиты) — это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряжённые пары:

кислота \rightleftharpoons основание + протон

Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует гидратированный катион гидроксония H_3O^+ .

Понятия «кислота» в протолитической и электролитической теориях совпадают, однако понятие «основание» охватывает более широкий круг соединений: основаниями могут быть вещества, которые не имеют анионов OH^- , например NH_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, но являются акцепторами протонов.

По сравнению с идеей Аррениуса протолитическая теория обладает большей универсальностью в описании кислотно-основного поведения веществ, которая заключается в следующем. Протолитическая теория рассматривает присущие веществам кислотные и основные свойства вне зависимости от их агрегатного состояния и применяемого растворителя. Взаимодействие может происходить в газовой, жидкой и твёрдой фазах между индивидуальными веществами и в растворах любого растворителя.

В соответствии с определениями протолитической теории вещества классифицируются как кислоты и основания только тогда, когда они проявляют указанные функции по отношению к партнёру в реакции протолитиза. Вещество HNO_3 в водном растворе — это кислота, но не из-за того, что оно относится к типу кислотных гидроксидов, а потому, что при протолитизе является донором протонов по отношению к воде. В другом растворителе, например фтороводороде, это вещество будет уже основанием:



В уравнениях протолитических реакций всегда присутствует формула протонного растворителя, который непосредственно участвует в таких реакциях. Именно кислотно-основные свойства растворителя являются эталоном сравнения кислотности и основности растворённых веществ.

В рамки протолитической теории укладываются представления о всех тех протолитах, которые можно растворить в данном растворителе, независимо от их природы и заряда частиц (это могут быть молекулы ковалентных веществ или частицы, образующие ионные кристаллы). Их взаимодействие с растворителем называется одинаково — **протолитической реакцией** и изображается уравнениями единого вида.

Протолитическая теория значительно расширяет набор кислот и оснований в любом растворителе. В частности, в воде набор кислот и оснований не ограничивается нейтральными частицами (это хотя и распространённый, но всё-таки лишь частный случай).

Согласно теории кислот и оснований Г. Льюиса кислотные и основные свойства органических соединений оцениваются по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием связи. Атом, принимающий электронную пару, является акцептором электронов, а соединение, содержащее такой атом, следует отнести к кислотам. Атом, предоставляющий электронную пару, является донором электронов, а соединение, содержащее такой атом, — основанием.

Кислотами, по Льюису, могут быть атом, молекула или катион: протон, галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы, галоген-

ниды переходных металлов — BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , катионы металлов, серный ангидрид — SO_3 , карбокатионы. К основаниям, по Льюису, относятся амины (RNH_2 , R_2NH , R_3N), спирты ROH , простые эфиры ROR , тиолы RSH , тиоэфиры RSR , анионы, соединения, содержащие π -связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения).

При взаимодействии кислот и оснований, по Льюису, образуются донорно-акцепторные (кисотно-основные) комплексы самой различной природы.

Для анализа и определения сходства и различий между представленными теориями кислотно-основного взаимодействия сравним основные теории кислотно-основного взаимодействия.

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Содержит H^+	Содержит OH^-
Брёнстеда — Лоури	Донор протонов	Акцептор протонов
Льюиса	Акцептор электронной пары	Донор электронной пары

Выводы

1. Электролиты — это сложные вещества, водные растворы которых проводят электрический ток. В отличие от металлов — проводников I рода, электролиты — проводники II рода, где носители зарядов — ионы.
2. Электролитическая диссоциация — это распад электролитов в воде на ионы под действием её полярных молекул. Её суть отражают уравнения диссоциации.
3. Наиболее легко процесс диссоциации происходит в случае ионных соединений, где под действием диполей воды кристалл разрушается, а его ионы переходят в раствор и гидратируются. В случае ковалентных соединений этот процесс сложнее: он проходит стадии гидратации и ионизации молекул и гидратации образовавшихся ионов.
4. По степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты. Диссоциация слабых электролитов — процесс обратимый.
5. Вода — слабый электролит. Важными характеристиками являются ионное произведение воды и водородный показатель. Кислотность среды характеризуется с помощью pH — водородного показателя (кислая среда — $\text{pH} < 7$, нейтральная —

$\text{pH} = 7$, щелочная — $\text{pH} > 7$). Для определения кислотности среды служат индикаторы.

6. В водных растворах для электролитов характерны реакции ионного обмена (в том числе гидролиз) и окислительно-восстановительные (в том числе электролиз). Реакции ионного обмена необратимы, если часть ионов связывается и удаляется из сферы реакции (образование осадка, газа, малодиссоциирующих соединений).

7. Теория электролитической диссоциации объясняет только свойства растворов и расплавов электролитов. Более общей теорией растворов является теория протолитического равновесия. Она рассматривает процессы переноса протона от кислоты (как донора H^+) к основанию (акцептору H^+) и охватывает широкий спектр кислотно-основных взаимодействий как в растворах, так и в неводных полярных растворителях.

Глава 7. Неметаллы и их характеристика

Начиная обзор химических элементов-неметаллов и их соединений, обратимся к периодической системе, а также к теоретическим основам общей химии, позволяющим объяснить химические свойства конкретных элементов и их соединений.

§29

Водород и его соединения.

Вода как растворитель и химический реагент



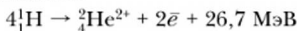
Каковы строение атома водорода, его валентность и степени окисления?
Что вам известно об изотопах водорода?
Какие способы получения водорода вам известны?

Водород — химический элемент

Водород — первый элемент периодической системы. В курсе химии 8 класса вы достаточно подробно изучили водород как «элемент, рожающий воду и энергию», а впоследствии расширяли и применяли знания о нём.

Водород — самый распространённый элемент в космосе. Он составляет основную часть межзвёздной среды и газовых туманностей, а на Земле — около 1 % её массы, занимает девятое место по содержанию в земной коре.

Водород присутствует в атмосфере некоторых планет в виде простого вещества и соединений. На водород приходится около половины массы Солнца и большинства других звёзд. В недрах Солнца происходит постоянное превращение ядер атомов водорода в ядра атомов гелия. Эта ядерная реакция является основным источником энергии, постоянно излучаемой Солнцем. Она многостадийная и в обобщённом виде может быть представлена следующим уравнением:



В земных условиях водород находится преимущественно в виде соединений. В атмосфере содержится весьма незначительное количество водорода (0,0001 % по числу атомов), куда он поступает из Мирового океана в результате процессов преобразования органических веществ с выделением водорода, фотохимических процессов, протекающих в атмосфере, и из кратеров вулканов.

В природе существует три различных изотопа водорода: **протий** — ${}^1\text{H}$ (99,985 %), **дейтерий** (D) — ${}^2\text{H}$ (0,015 %) и радиоактивный тяжёлый изотоп **тритий** (T) — ${}^3\text{H}$. Радиоактивный сверхтяжёлый тритий (период полураспада — 12,5 года) содержится в весьма малых количествах.

Водород — **важнейший биогенный элемент**. Он входит в состав нуклеиновых кислот, белков, углеводов и других биологически важных веществ.

В атоме водорода имеются один протон и один электрон. Электронная формула атома водорода — $1s^1$.

Единственный электрон находится в непосредственном поле воздействия ядра атома, так как не экранируется другими электронами. Атом водорода может отдавать электрон, образуя катион H^+ . При этом водород сходен со щелочными металлами и проявляет степень окисления +1. Однако атом водорода может и присоединять электрон, превращаясь в гидрид-ион: $\text{H}^0 + e^- \rightarrow \text{H}^-$. Например, в реакциях водорода с активными металлами образуются гидриды, где степень окисления водорода — 1 (LiH , CaH_2 и др.).

Катион водорода обладает чрезвычайно малым размером (на несколько порядков меньше размеров других атомов и их ионов), малой массой (≈ 1 а. е. м.). Вследствие этого протон обладает аномально сильным поляризующим действием, большой проникающей способностью в электронные структуры других атомов, образуя «ониевые» соединения (ионы оксония и гидроксония водорода — H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ион аммония NH_4^+).

Водород — простое вещество

Молекула водорода двухатомная — H_2 . Химическая связь в молекуле водорода — ковалентная неполярная:



В результате взаимодействия двух атомов водорода образуется общее электронное облако и устанавливается достаточно прочная связь ($E_{\text{св}} = 436$ кДж/моль, $l_{\text{св}} = 0,074$ нм). Этим объясняется сравнительно небольшая активность молекулярного водорода при обычной температуре.

Физические свойства водорода. Водород — самый лёгкий из всех газов ($\rho = 0,0899$ г/л), он не имеет цвета и запаха, при определённых условиях

может находиться в разных агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твёрдом. Водород имеет очень низкие температуры кипения ($t_{\text{кип}} = -252,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) и плавления ($t_{\text{пл}} = -259,1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Среди газов водород обладает наибольшей теплопроводностью, высокой скоростью диффузии. Газ водород малорастворим не только в воде, но и в других, особенно органических, растворителях. Вместе с тем он хорошо растворяется в расплавах и сплавах некоторых металлов, например в платине, палладии. Это свойство находит широкое промышленное применение.

Проблема. Предложите объяснения причин хорошей растворимости водорода в некоторых твёрдых веществах и материалах (платине, сталях, керамике и др.).

Химические свойства водорода. Особенности строения атомов и молекул водорода обуславливают его химические свойства как простого вещества. Водород реагирует со многими простыми и сложными веществами.

Задание. Приведите примеры взаимодействия водорода с простыми и сложными веществами. Укажите типы реакций водорода.

Поскольку степень окисления элементов в простых веществах равна нулю, реакции водорода (табл. 29) являются *окислительно-восстановительными*.

Таблица 29. Химические свойства водорода

Реагенты	Уравнения и типы реакций	Окислительно-восстановительные свойства водорода
1	2	3
Неметаллы (кислород, сера, азот, галогены)	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{} 2\text{NH}_3$ <p>Реакции соединения, окислительно-восстановительные</p>	Восстановитель
Металлы	$2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{NaNH}$	Окислитель

1	2	3
	$\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{CaH}_2$ <p>Реакции соединения, окислительно-восстановительные</p>	
Оксиды	$\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Реакции замещения, окислительно-восстановительные</p>	Восстановитель
Органические вещества	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	Восстановитель

Применение водорода. Водород в виде простого вещества широко применяется в промышленности и в лабораторной практике. Области его использования тесно связаны с его свойствами.

Он применяется для заполнения воздушных шаров, аэростатов, стратостатов, метеорологических зондов. История воздухоплавания непосредственно связана с водородом (см. учебник химии для 8 класса, § 63). Однако лёгкая воспламеняемость резко ограничивает возможности его применения.

Водород является перспективным экологически чистым топливом.



Почему водород считают экологически чистым топливом?

Хотя водород не является дешёвым топливом, перспективы его использования тщательно изучаются во всём мире. Это топливо эффективно и в плане энергетики (его теплота сгорания в три раза больше, чем у керосина). Поэтому интенсивно разрабатываются технологии получения и хранения водорода, имеющего очень низкую температуру кипения (-253°C), а также модели автомобилей и летательных аппаратов, работающих на этом топливе.

В настоящее время одной из перспективных областей применения жидкого водорода является использование его в качестве ракетного топлива для космических кораблей.

Другой не менее важной отраслью применения водорода, основанной на его **высокой реакционной способности**, является химическая промышленность и металлургия.

Водород в качестве сырья применяют в неорганическом и в органическом синтезах. Большое количество водорода идёт на получение кислот, аммиака, который затем используют в производстве минеральных удобрений. Как сырьё и как реагент водород широко применяют в промышленном органическом синтезе для получения метанола и других органических соединений. Его также используют для превращения жидких жиров растительного происхождения в твёрдые заменители животного масла. Обогащая водородом низкокачественные угли, их превращают в высококачественное жидкое топливо. В металлургии водород применяют для восстановления ценных металлов из их руд.

Получение водорода. В промышленности, науке и технике используют разные способы получения водорода (табл. 30). Наиболее распространённым источником получения водорода являются вода и углеводороды.

Таблица 30. Способы получения водорода в промышленности и лаборатории

Источник водорода	Схема процесса	Способ получения
1	2	3
Вода	$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	Промышленный электролиз воды
	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CO} + \text{H}_2$ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	<i>Промышленный способ:</i> пары воды пропускают над нагретым углём или железом
Углеводороды	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Ni}]{t} \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Fe}_2\text{O}_3]{t} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Каталитическое восстановление водяного пара, промышленная конверсия метана
	$2\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{t} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Промышленный крекинг углеводородов
Кислоты	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{H}_2 + \text{ZnSO}_4$	<i>Лабораторный способ:</i> действие разбавленных

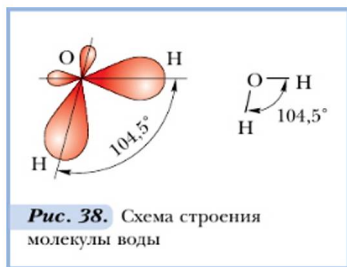
1	2	3
		кислот (кроме азотной и нерастворимых) на металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода

Вода

В связанном виде водород входит в состав многих горных пород (бурого каменного угля, нефти и др.), ряда природных минералов, органических соединений, в том числе образующихся в животных и растительных организмах, неорганических соединений (пероксида водорода, кислот, щелочей, металлических гидридов, комплексных соединений и др.). Однако важнейшим соединением водорода является вода.

Изотопия водорода и кислорода (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) является причиной различного изотопного состава воды. В природе она представлена в следующих соотношениях: 99,73 % — H_2^{16}O ; 0,2 % — H_2^{18}O ; 0,03 % — HD^{16}O и т. д. Особый интерес представляет тяжёлая вода — D_2O , которая по свойствам существенно отличается от обычной воды.

Обычная вода обладает важными биологическими функциями. В живых организмах она транспортирует питательные вещества в клетки, сохраняет внутриклеточное давление и форму клеток, участвует в терморегуляции и биохимических реакциях. Тяжёлая вода даже в незначительном количестве угнетающе действует на живые организмы. Тяжёлую воду используют в ядерных реакторах. Её накапливают путём многократного электролиза обычной воды. В составе вод Земли представлена и сверхтяжёлая вода, содержащая в своём составе тритий, но её чрезвычайно мало (на всей планете — менее 20 кг).



Вода — ковалентное полярное соединение. Её молекула имеет угловое строение (рис. 38). Угол между связями $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ равен не 90, а $104,5^\circ$. Такое его сходство с тетраэдрическим углом ($109,5^\circ$) возможно благодаря тому, что атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Две sp^3 -гибридные орбитали содержат неспаренные электроны и участвуют в образовании полярных связей с двумя

атомами водорода. Две другие гибридные орбитали заняты неподелёнными парами электронов.

Некоторое отклонение валентного угла в молекуле воды от тетраэдрического объясняется неравноценностью электронных облаков, окружающих атом кислорода в молекуле воды (только 4 из 8 электронов, занимающих гибридные sp^3 -орбитали атома кислорода, образуют связи O—H). Это приводит к определённой асимметрии в распределении электронных облаков вокруг атома кислорода и, как следствие, к уменьшению угла связи на 5° .

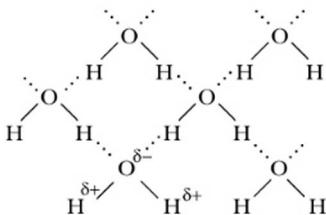
Молекула воды является диполем. Вследствие полярности молекул вода является универсальным растворителем веществ, имеющих ковалентное полярное и ионное строение.

Проблема. Как объяснить, что H_2S и H_2Se , имеющие бóльшую молекулярную массу, чем вода, в обычных условиях находятся в газообразном состоянии? При этом температуры их кипения и плавления ниже, чем у воды.

Для воды характерно образование многочисленных **межмолекулярных ассоциатов**. Это обуславливает высокие температуры плавления и кипения.

Высокая полярность молекул воды и склонность к межмолекулярной ассоциации объясняют высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 80,1$ при $20^\circ C$), существенную теплоту испарения ($40,8$ кДж/моль), а также теплоёмкость и теплопроводность. Благодаря полярности молекул вода является прекрасным растворителем и стабилизатором растворённых молекул и ионов.

В основе ассоциации молекул воды лежит образование *водородных связей*. Одна молекула воды может образовывать четыре водородные связи с четырьмя соседними молекулами:



Если вода находится в твёрдом состоянии (в виде льда), атом кислорода каждой молекулы воды участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды. В результате молекулы располагаются так, что образуют слои. Каждая молекула связана с тремя другими, принадлежащими к тому же слою, и с одной молекулой из другого слоя.

Структура льда является неплотной, в ней существуют пустоты, размеры которых превышают размеры молекул H_2O . При плавлении льда разрушается лишь часть водородных связей. Поэтому при температурах, близких к 4°C , жидкая вода содержит как остатки структуры льда, так и отдельные молекулы (энергия разрыва водородной связи в воде составляет около 25 кДж/моль). При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей. Этим объясняется её высокая теплоёмкость.

Физические свойства воды. В обычных условиях вода — это жидкое вещество без цвета и запаха, имеющее низкую электрическую проводимость, $t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$ и $t_{\text{пл}} = 0^\circ\text{C}$.

Проблема. Как объяснить аномальные свойства воды?

Вода — единственное вещество, которое после плавления сначала уменьшается в объёме (сжимается), а затем, по мере роста температуры, начинает расширяться. При температуре 4°C вода имеет максимальную плотность, равную 1 г/см^3 . Такая аномалия воды имеет огромное значение для жизни в водоёмах, так как обеспечивает на глубине температуру не ниже $+4^\circ\text{C}$.

Вода — уникальное вещество, у которого плотность в твёрдом состоянии ниже, чем в жидком, поэтому лёд плавает у поверхности воды. Если бы вода не имела такую способность, водоёмы промерзли бы до дна зимой, а летом не могли бы оттаивать.

Химические свойства воды. Вода — химически реакционноспособное вещество. Она взаимодействует со многими простыми и сложными веществами и химических реакциях может выступать в качестве как кислоты, так и основания, как окислителя, так и восстановителя. Молекулы воды могут быть лигандами в комплексных соединениях.

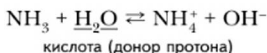
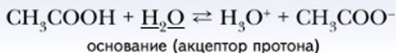
Вам известно, что вода взаимодействует: с активными металлами — при обычных условиях, с металлами средней активности (Mg , Zn) — при нагревании или прокаливании с выделением водорода.

Вода реагирует с растворимыми кислотными оксидами (SO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 и др.) с образованием соответствующих кислот и с оксидами щелочных и щёлочноземельных металлов (Na_2O , CaO , BaO и др.) с образованием оснований.

Задание. Докажите на конкретных примерах наличие у воды как реагента кислотно-основных и окислительно-восстановительных

функций. Запишите соответствующие уравнения реакций, повторив материал § 24.

Вода является амфотерным электролитом. Вода может присоединять или отдавать протон, проявляя таким образом амфотерные свойства:

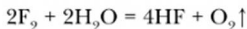


Водород и кислород в молекуле воды находятся в устойчивых степенях окисления. В связи с этим вода не обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами. ОВР возможны при взаимодействии воды с сильными окислителями и восстановителями.

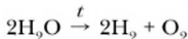
Как было упомянуто выше, окислительно-восстановительные процессы происходят при взаимодействии воды с металлами. Гидриды щелочных и щёлочноземельных металлов являются сильными восстановителями и тоже взаимодействуют с водой, которая играет роль окислителя:



При взаимодействии с сильнейшим окислителем — фтором — вода проявляет восстановительные свойства:



При температуре выше 2500 °С водяной пар разлагается на водород и кислород, то есть происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс:



Для воды характерны реакции *гидратации* (присоединение воды к веществу) и *гидролиза* (обменная реакция), идущие без изменения степени окисления. Электролиты при растворении в воде образуют гидратированные ионы. Прочность связи иона с молекулами воды зависит от природы иона, его заряда, размера, строения электронной оболочки, а также от концентрации и температуры раствора. Некоторые ионы образуют настолько прочные связи с молекулами воды, что в гидратированном состоянии могут существовать не только в растворе, но и в твёрдом виде. Этой особенностью объясняется образование *кристаллогидратов*, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие воды с некоторыми солями приводит к их гидролизу. Ему подвержены и многие органические вещества.

Пероксид водорода

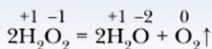
Кроме воды, существует ещё одно соединение водорода с кислородом — пероксид водорода H_2O_2 — бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения $150,2^\circ\text{C}$ и плотностью $1,45\text{ г/см}^3$, неустойчивая при комнатной температуре, взрывоопасная в концентрированном растворе.

Раствор пероксида водорода — очень слабая кислота ($K_{\text{д}} = 1,5 \cdot 10^{-12}$). Её диссоциация идёт по схеме:

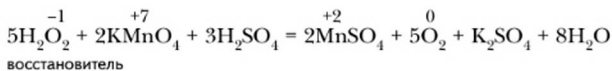
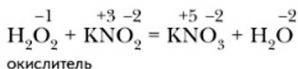


Для пероксида водорода характерны окислительно-восстановительные реакции.

При хранении на свету, при нагревании, действии катализаторов пероксид водорода разлагается на воду и кислород:



Это **реакция диспропорционирования**. Атомы кислорода в молекуле пероксида водорода находятся в промежуточной степени окисления -1 . Поэтому H_2O_2 проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



Применение пероксида водорода обусловлено его окислительными свойствами и безвредностью продукта восстановления (H_2O). Его используют для отбеливания мехов и тканей, для протравливания и дезинфекции семян, в парниках и садоводстве, в сельском хозяйстве. Раствор H_2O_2 с концентрацией 30 % называется **пергидролем**, а 3%-й раствор применяют как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство в медицине. В качестве сильного окислителя пероксид водорода применяют и в ракетной технике.

Основные понятия

Водород • Соединения водорода • Вода • Пероксид водорода • Гидриды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Даны вещества: H_2 , N_2 , Mg , HCl , CuO . Составьте не менее пяти уравнений реакций возможного взаимодействия этих веществ между собой.

- 2. Напишите уравнения реакций и укажите роль водорода в реакциях, образующих схему превращений:
 а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2$
 б) $\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 в) $\text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2$
- 3. Плотность по воздуху смеси водорода и кислорода составляет 0,276. Вычислите объёмные доли каждого из газов в смеси.
- 4. Какую массу металлического натрия надо взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался раствор с массовой долей вещества 10 %?
- 5. Закончите уравнения реакций получения водорода:
 а) $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} =$
 б) $\text{Zn} + \text{NaOH} =$
 в) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) =$
 г) $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) =$
- 6. Приведите не менее пяти уравнений реакций взаимодействия воды со сложными неорганическими и органическими веществами.
- ★ 7. Почему воду называют уникальным веществом? Составьте групповой проект исследования и приведите доказательства уникальных свойств воды.

§ 30

Общая характеристика галогенов и их соединений



Повторите материал о галогенах из учебника химии для 8 класса.

Какие элементы называют галогенами?

Каковы валентные возможности и степени окисления элементов-галогенов?

Галогены

Элементы F, Cl, Br, I, At, называемые **галогенами** (от греч. *halós* — «соль» и *genesis* — «происхождение»), находятся в VIIA-группе Периодической системы Д.И. Менделеева.

Галогены — химические элементы. Галогены являются *p*-элементами, так как последним в их атомах заполняется *p*-подуровень. Общая электронная конфигурация валентного слоя атома — ns^2np^5 , где *n* принимает значения от 2 до 6. В таблице 31 представлены некоторые характеристики этих элементов.

Таблица 31. Физико-химические характеристики *p*-элементов VIIA-группы

Характеристика	Химический элемент			
	F	Cl	Br	I
Электронная формула	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Энергия ионизации, кДж/моль	1681	1251,1	1139,9	1008,4
Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Радиус иона Hal^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220
Возможные степени окисления в соединениях	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
Содержание в организме человека, % массы	10^{-5}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-4}
Содержание в земной коре, %	0,066	0,05	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Астат — радиоактивный элемент с малым периодом полураспада, отличающийся по своим свойствам от остальных галогенов.

Задание. Вы уже знаете, что галогены, кроме фтора, имеют различные степени окисления. Приведите соответствующие примеры таких соединений галогенов.

У галогенов степень окисления атома в соединениях находится в пределах от -1 (атом приобретает конфигурацию благородного газа) до +7 (кроме фтора, который является самым электроотрицательным элементом в периодической системе) (табл. 32).

Элементы хлор и бром по значению относительной электроотрицательности близки к азоту, иод — к сере. Фтор обладает наименьшим атомным радиусом, в его атоме на валентном слое нет *d*-орбитали, и в результате он проявляет только степень окисления, равную -1. Таким образом, фтор — простое вещество может быть лишь окислителем.

Таблица 32. Примеры соединений галогенов с различными степенями окисления

Элемент	Степень окисления					
	-1	0	+1	+3	+5	+7
F	HF	F ₂	—	—	—	—
Cl	HCl	Cl ₂	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
Br	HBr	Br ₂	HBrO	BrF ₃	HBrO ₃	HBrO ₄
I	HI	I ₂	HIO	ICl ₃	HIO ₃	H ₅ IO ₆

Галогены — простые вещества. Они состоят из двухатомных молекул с ковалентными неполярными связями. Строение этих молекул определяет их физические и химические свойства.

 Вспомните физические свойства галогенов.

Фтор — газ желтовато-зеленоватого цвета с очень резким запахом. **Хлор** — газ жёлто-зелёного цвета с удушающим запахом, негорючий, в 2,5 раза тяжелее воздуха, $\rho = 3,214 \text{ г/л}$, $t_{\text{пл}} = -101^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -34^\circ\text{C}$. **Бром** — жидкость красно-бурого цвета, $\rho = 3,12 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = -7^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$. Пары брома имеют резкий удушливый запах. Бром плохо растворяется в воде (его водный раствор называют «бромной водой») и хорошо — в неполярных растворителях (сероуглероде, бензоле и др.). **Иод** — твёрдое чёрно-фиолетовое кристаллическое вещество (рис. 39) с металлическим блеском и острым запахом (летучее вещество), $\rho = 4,94 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 114^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 186^\circ\text{C}$. При нагревании кристаллов иода образуются пары фиолетового цвета. Иод малорастворим в воде, но хорошо растворяется в спирте и неполярных растворителях. Раствор иода в этаноле называют «иодной настойкой».

Все галогены чрезвычайно токсичны. Обращаться с ними надо очень осторожно, соблюдая технику безопасности.

Свойства галогенов. По физическим и химическим свойствам галогены — типичные неметаллы. Для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Они обладают ярко выраженной окислительной способностью, которая снижается в ряду $\text{F}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2$ (табл. 33). Та же тенденция



Рис. 39. Кристаллический иод

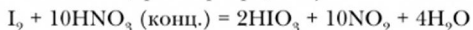
Таблица 33. Химические свойства галогенов

Реагенты	Уравнения реакций	Примечание
Окислительные свойства в ОВР		
Металлы	$2\text{Fe} + 3\text{F}_2 = 2\text{FeF}_3$ $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ $2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 = 2\text{FeBr}_3$ $\text{Fe} + \text{I}_2 = \text{FeI}_2$	В реакциях металлов с галогенами образуются галогениды. Окислительная способность галогенов снижается от фтора к йоду, о чём говорит глубина окисления железа в данных примерах
Неметаллы	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$ $2\text{F}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_4$ $5\text{Cl}_2 + 2\text{P} = 2\text{PCl}_5$ $3\text{Br}_2 + 2\text{P} = 2\text{PBr}_3$	F_2 как более сильный окислитель окисляет инертные газы Хе, Кг. Галогены (кроме F_2) непосредственно не взаимодействуют с O_2
Галогениды металлов	$\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $\text{Br}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KBr} + \text{I}_2$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	F_2 обычно в таких реакциях не используют, так как он реагирует с водой
ОВР диспропорционирования		
Вода	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$ $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{HBr}$ $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HIO}_3 + 5\text{HI}$	Температура не выше комнатной. Фтор при взаимодействии с водой окисляет кислород
Щёлочи	$1) 6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 = \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2) 2\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KClO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	1 – при нагревании ($t > 50^\circ\text{C}$) 2 – при охлаждении ($t = 0^\circ\text{C}$)

характерна для таких свойств, как прочность связи в молекулах и химическая активность.

Длина связи в молекуле фтора меньше, чем в молекулах хлора и брома, но из-за сильного отталкивания неподелённых электронных пар энергия связи в молекуле фтора меньше, чем у других галогенов, вследствие чего фтор – самый активный из неметаллов, сильнейший окислитель.

Восстановительные свойства для галогенов не характерны. В редких случаях галогены (кроме фтора) могут быть восстановителями, например:



Применение галогенов. Фтор играет очень важную роль в промышленности. Его используют для получения фторуглеродов, например CF_2Cl_2 , известного под названием «фреон-12», который долго служил хладагентом в холодильных установках, а также применялся для заполнения аэрозольных баллончиков. В настоящее время из-за влияния фреона на озоновый слой Земли его применение ограничено. Фторуглероды используют также в качестве смазочных материалов и для изготовления пластмасс, например тефлона, представляющего собой полимерный фторуглерод, термостойкий и химически инертный.

Хлор является сырьём для получения соляной кислоты, винилхлорида, поливинилхлорида, для производства отравляющих, взрывчатых веществ и ядохимикатов. Хлор и его соединения (например, хлорная известь — $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{ClO})_2$, гипохлорит — NaClO и др.) широко используются для дезинфекции и как отбеливающие средства. Недавние исследования показали, что обезвреживание сточных и питьевых вод хлором безопасно для здоровья, так как при такой обработке в воде образуется небольшое количество хлоруглеродных канцерогенных соединений, которые также являются токсичными для рыб и других форм жизни.

Бром используется для получения иода, красителей, лекарственных препаратов, органических бромпроизводных, например дибромэтана — присадки к бензину. Бромсодержащими соединениями пропитывают ткани для придания им негорючести. Бромид серебра широко применяется в фотографии.

Иод имеет более ограниченное применение по сравнению с другими галогенами. Он служит антисептиком в медицине. Недостаток иода в организме ведёт к различным заболеваниям. Иод также используют как катализатор в органическом синтезе. Иодид калия добавляют в поваренную соль и другие продукты питания, что способствует выработке гормона тироксина щитовидной железой.

Способы получения галогенов. Широкая потребность в галогенах обуславливает разнообразие способов их получения (табл. 34).

Таблица 34. Способы получения галогенов

Процесс	Уравнения реакций	Примечание
1	2	3
Электролиз расплава галогенида	$2\text{KHF}_2 \xrightarrow{\text{эл. ток}} \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow + 2\text{KF}$ $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$	Единственный способ получения F_2 — электролиз расплава фторидов

1	2	3
Электролиз раствора галогенида	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}}$ $\xrightarrow{\text{эл. ток}} \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$	Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой, чтобы избежать взаимодействия Cl_2 и NaOH
Окисление галогеноводородов (окислители MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3)	1) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 2) $14\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{KBr} + 2\text{CrBr}_3 + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 3) $4\text{HI} + \text{MnO}_2 = \text{MnI}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Реакция 1 – лабораторный способ получения хлора
Окисление хлором иодидов и бромидов	$2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	Промышленный способ; при избытке Cl_2 образуются другие продукты реакции

Проблема. Способы получения фтора, хлора и брома различаются. Как это объяснить? Дайте аргументированный ответ.

Галогеноводороды



Каковы физические свойства галогеноводородов?

В водородных соединениях атомы галогенов проявляют степень окисления -1 . Галогеноводороды получают непосредственным синтезом из галогена и водорода. При этом образуются устойчивые двухатомные молекулы с ковалентной полярной связью.

Все галогеноводороды хорошо растворимы в воде. Это свойство находит важное практическое применение, потому что водные растворы газообразных веществ – галогеноводородов (кроме HF) – сильные кислоты. Соли галогеноводородных кислот называют **галогенидами** (табл. 35).

В ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ кислотные свойства усиливаются. Химические свойства галогеноводородов отражены в таблице 36.



Как доказать данную закономерность в изменении кислотных свойств галогеноводородов?

Таблица 35. Галогеноводороды и их производные

Галогеноводород	Кислота	Галогенид
Фтороводород HF	Фтороводородная (плавиковая)	Фторид
Хлороводород HCl	Хлороводородная (соляная)	Хлорид
Бромоводород HBr	Бромоводородная	Бромид
Иодоводород HI	Иодоводородная	Иодид

Таблица 36. Химические свойства галогеноводородов

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
1	2	3
Взаимодействия без изменения степени окисления		
Основания	$\text{HBr} + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	—
Основные оксиды	$2\text{HCl} + \text{MgO} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
Соли	$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$ $2\text{HBr} + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KBr} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Выпадение осадка с Ag^+ – качественная реакция на ионы Cl^- , Br^- , I^-
Восстановительные свойства		
Окислители	$4\text{HCl} (\text{конц.}) + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HI} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{I}_2 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Восстановительные свойства в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ усиливаются
Окислительные свойства		
Металлы	$2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{HBr} + \text{Zn} = \text{ZnBr}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	Металлы левее водорода в ряду напряжений металлов

1	2	3
Специфические свойства HF		
Оксид кремния (IV)	$\text{SiO}_2 + 4\text{HF (г.)} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 36\text{HF (p-p)} = 4\text{H}_2\text{SiF}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$	—
Стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{HF (p-p)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{CaSiF}_6 + \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$	HF нельзя хранить в стеклянной посуде

Галогенид-анионы кислот и солей можно идентифицировать (распознавать) с помощью качественных реакций (табл. 37).

Таблица 37. Качественные реакции на галогенид-ионы (кроме F^-)

Галогенид-анион	Ag^+	Pb^{2+}	Cl_2 + органический растворитель	Растворимость продукта реакции
Cl^-	$\text{AgCl} \downarrow$ (белый)	$\text{PbCl}_2 \downarrow$ (белый)	—	AgCl нерастворим в кислотах, растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PbCl_2 растворим в горячей воде
Br^-	$\text{AgBr} \downarrow$ (желтоватый)	$\text{PbBr}_2 \downarrow$ (белый)	Br_2 (органический растворитель — оранжевый)	AgBr нерастворим в кислотах, растворим в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PbBr_2 плохо растворим в воде
I^-	$\text{AgI} \downarrow$ (жёлтый)	$\text{PbI}_2 \downarrow$ (ярко-жёлтый)	I_2 (органический растворитель — фиолетовый; с крахмалом — синее окрашивание)	AgI нерастворим в кислотах и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PbI_2 малорастворим в воде

Проведем лабораторные опыты по распознаванию галогенид-ионов.



1. К раствору хлорида калия прилейте раствор нитрата серебра. Что наблюдаете?
 2. К растворам бромида и иодида калия прилейте хлорную воду. Что наблюдаете? Как обнаруживаются свободный бром и иод?
 3. К раствору иодида калия добавьте бромную воду. Что наблюдаете? Как обнаруживается свободный иод?
- Составьте уравнения реакций к опытам 1, 2, 3.

Получение галогеноводородов. С большей частью способов получения галогеноводородов вы познакомились при изучении свойств различных веществ, в том числе и галогенов. Эти сведения обобщены в таблице 38.

Таблица 38. Способы получения галогеноводородов

Способ получения	Уравнения реакций	Примечания
Прямой синтез	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	<i>В промышленности</i> — только синтез HCl; синтез HF — со взрывом
Вытеснение из солей	$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF} \uparrow$ $\text{NaCl} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$ $\text{KBr} (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{конц.}) = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HBr} \uparrow$	<i>Лабораторный способ.</i> Газообразные продукты получают при отсутствии воды. Для HBr и HI не используют H_2SO_4 (конц.), так как в этом случае Br^- и I^-

Кислородсодержащие соединения галогенов

Атомы всех галогенов, кроме фтора, могут проявлять валентности больше единицы. Это обусловлено переходом электронов с *p*-орбиталей на вакантные (не занятые электронами) *d*-орбитали. При этом их валентные возможности разнообразны. Хлор и бром могут проявлять степени окисления +1, +3, +4, +5, +6, +7, а иод — +1, +3, +5, +7, образуя оксокислоты (см. табл. 32, с. 205). Наибольшее число кислородсодержащих кислот (оксокислот) имеет хлор. Чем выше степень окисления хлора в этих соединениях, тем выше их термическая устойчивость и сила (табл. 39).

Хлорная кислота HClO_4 — одна из самых сильных среди известных кислот. Из оксокислот хлора лишь HClO_4 удаётся выделить в свободном виде, хотя она неустойчива при нагревании и взрывоопасна. Остальные кислоты существуют только в растворе. Окислительная способность оксокислот хлора

Таблица 39. Кислородсодержащие кислоты хлора

Степень окисления хлора	Формула		Название		Сила кислоты
	молекулярная	графическая	кислоты	аниона	
+1	HClO	$\text{Cl}-\text{OH}$	Хлорноватистая	Гипохлорит	Слабая
+3	HClO_2	$\text{O}=\text{Cl}-\text{OH}$	Хлористая	Хлорит	Слабая
+5	HClO_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{Cl}-\text{OH} \end{array}$	Хлорноватая	Хлорат	Сильная
+7	HClO_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{Cl}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная

уменьшается с возрастанием степени окисления атома хлора: $\text{HOCl} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$. Особенно сильные окислители — HOCl и HClO_2 . На солнечном свете HOCl разлагается с выделением кислорода.

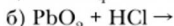
Соли оксокислот хлора более устойчивые, чем сами кислоты, за исключением твёрдых хлоратов. Они также хорошие окислители. Наиболее важное промышленное значение имеют натриевые и калиевые соли HOCl , HClO_2 , HClO_3 . Бертолетова соль KClO_3 применяется для получения кислорода в лаборатории и входит в состав, покрывающий головки спичек.

Основные понятия

Галогены • Галогеноводороды • Галогениды • Кислородсодержащие соединения хлора

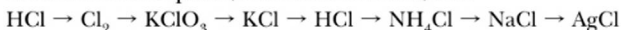
Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов-галогенов.
2. Каковы общие химические свойства галогенов — простых веществ?
3. Дайте общую характеристику галогеноводородов и раскройте особенности и закономерности проявления их свойств.
4. Охарактеризуйте соединения галогенов с положительной степенью окисления. К какому классу соединений следует отнести OF_2 ?
5. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



6. Какую массу перманганата калия и какой объём раствора соляной кислоты с массовой долей 28 % ($\rho = 1,14 \text{ г/мл}$) необходимо взять для получения такого количества хлора, которое может вытеснить из раствора бромида калия бром массой 8 г?

7. В соответствии со схемой напишите уравнения реакций, укажите типы этих реакций и названия веществ:



8. Выделите закономерности изменения строения и свойств водородных и кислородных соединений галогенов. Результаты представьте в виде таблиц.

§31

Общая характеристика элементов VIA-группы



Какие элементы относят к группе халькогенов? Каковы закономерности изменения свойств халькогенов и их важнейших соединений при увеличении порядкового номера элементов?

В чём сходство и различия электронных структур атомов кислорода и серы?

VIA-группу образуют элементы кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po). Общее название этих элементов — **халькогены**. Все халькогены относятся к семейству *p*-элементов. Все они, кроме полония, неметаллы. Обратимся к таблице 40, где приведены физико-химические характеристики халькогенов.

Таблица 40. Физико-химические характеристики элементов VIA-группы

Характеристика	Химические элементы				
	O	S	Se	Te	Po
1	2	3	4	5	6
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Энергия ионизации, кДж/моль	1313,9	999,6	940,9	869,2	812

1	2	3	4	5	6
Относительная электроотрицательность по Полингу	3,44	2,58	2,55	2,1	2,0
Радиус атома, нм	0,074	0,103	0,116	0,143	0,167
Радиус иона Э^{2-} , нм	0,126	0,170	0,184	0,207	—
Степени окисления	-1, -2, +1, +2	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	—
Содержание в организме человека, % массы	62	0,16	10^{-6}	—	—
Содержание в земной коре, % массы	49,2	0,047	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Сходство химических свойств халькогенов объясняется одинаковым строением внешнего энергетического уровня в атомах — ns^2np^4 . Наличие двух неспаренных электронов обуславливает типичную для всех халькогенов валентность, равную II. В подгруппе от серы к полонию происходит увеличение радиуса атома и снижение электроотрицательности, в соответствии с чем неметаллические свойства ослабевают.

Проблема. Почему кислород по своим свойствам близок к фтору и отличается от других халькогенов?

С увеличением заряда ядра атома резко снижается распространённость элементов в природе. Кислород является самым распространённым элементом в земной коре, хотя как индивидуальное вещество он был открыт лишь во второй половине XVIII в. Сера встречается в природе как в самородном состоянии, так и в виде сульфидов. Она была известна за пять тысячелетий до н. э. Селен и теллур — рассеянные элементы, а полоний — редкий, радиоактивный. Селен и теллур чаще всего сопутствуют самородной сере и присутствуют в сульфидных рудах в виде *селенидов* и *теллуридов*.

Задание. Вспомните, какие простые вещества образуют элементы VIA-группы.

Для элементов VIA-группы характерно явление *аллотропии*. Элемент кислород существует в виде простых веществ — кислорода O_2 и озона O_3 . Сера может быть ромбической, моноклинной и пластической.

Характеристики простых веществ, образованных элементами VIA-группы, приведены в таблице 41.

Таблица 41. Сравнительная характеристика простых веществ, образованных элементами VIA-группы

Характеристика	Химические элементы			
	O	S	Se	Te
Аллотропные модификации	Кислород, озон	Ромбическая сера (α -S ₈). Моноклинная сера (β -S ₈)	Гексагональный селен (β -Se). Серый селен	Гексагональный теллур (γ -Te)
Состав молекул	O ₂ , O ₃	S ₈	Se _∞	Te _∞
Агрегатное состояние (обычные условия)	Газы	Кристаллическое вещество, хрупкое	Кристаллическое вещество с металлическим блеском (серый селен)	Металлоподобное кристаллическое вещество
Цвет	O ₂ — бесцветный,	Жёлтый	Серый	Серебристо-белый
	O ₃ — светло-голубой			
Запах	O ₂ — нет, O ₃ — резкий	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Кристаллическая решётка	Молекулярная (в твёрдом состоянии)	Молекулярная (ромбическая сера)	Цепная молекулярная гексагональная	Цепная молекулярная гексагональная
Электрическая проводимость	Диэлектрик	Диэлектрик	На свету увеличивается; полупроводник	На свету увеличивается; полупроводник
ρ , г/см ³	1,1 (ж. O ₂)	2,07 (ромб. S)	4,8 (серый Se)	6,34
$t_{пл}$, °C	-218,2 (O ₂)	113 (ромб. S)	217 (серый Se)	449,7
$t_{кип}$, °C	-182,8 (O ₂)	444,8	685,1	990,0

Наиболее устойчивой аллотропной модификацией селена является **серый селен**. Его кристаллы образованы зигзагообразными цепями — Se. При быстром охлаждении жидкого селена образуется красно-коричневая стекловидная модификация. Серый селен — полупроводник, его электрическая проводимость резко повышается (примерно в 1000 раз) при освещении. Это свойство используется в полупроводниковой технике, например для изготовления фотоэкспонетров, фотоэлементов в оптических и сигнальных приборах.

Сера, селен и теллур образуют оксиды и гидроксиды. Изучите таблицу 42, в которой даны оксиды и соответствующие им кислоты элементов халькогенов.

Таблица 42. Оксиды и гидроксиды элементов VIA-группы

Характеристика	Химические элементы					
	S		Se		Te	
Степень окисления халькогена	+4	+6	+4	+6	+4	+6
Оксиды (кислотные)	SO ₂ (г.)	SO ₃ (ж.)	SeO ₂ (тв.)	SeO ₃ (тв.)	TeO ₂ (тв.)	TeO ₃ (тв.)
Гидроксиды (кислоты)	H ₂ SO ₃ , сернистая кислота (слабая)	H ₂ SO ₄ , серная кислота (сильная)	H ₂ SeO ₃ , селенистая кислота (слабая)	H ₂ SeO ₄ , селеновая кислота (сильная)	H ₂ TeO ₃ , теллуристая кислота (слабая)	H ₆ TeO ₆ , теллуровая кислота (слабая)

С ростом степени окисления халькогена возрастают и кислотные, и окислительные свойства оксидов и соответствующих им кислот.

Проблема. Почему высшие гидроксиды халькогенов (кроме теллура) имеют состав H₂ЭО₄, но высший гидроксид теллура имеет состав H₆TeO₆?

В соединениях с водородом халькогены проявляют валентность, равную II, их степень окисления (кроме Te) –2:



вода



сероводород



селеноводород



теллуридоводород

По физическим и химическим свойствам вода сильно отличается от остальных халькогеноводородов, которые при обычных условиях являются ядовитыми газами с неприятным запахом. При растворении в воде эти газы образуют слабые кислоты, сила которых увеличивается от H_2S к H_2Te , а прочность этих молекул в том направлении уменьшается. Анионы S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} обладают восстановительными свойствами.

Сравним халькогены с галогенами.

Сравнение халькогенов с галогенами

- Халькогены (кроме кислорода) обладают менее выраженными неметаллическими свойствами по сравнению с галогенами.
- Оксиды и оксокислоты халькогенов более устойчивы.
- Молекулы халькогеноводородов, за исключением воды, менее полярны и прочны, чем молекулы галогеноводородов.

Основные понятия

Халькогены • Халькогеноводороды • Оксиды и гидроксиды халькогенов

Вопросы и задания

1. Объясните с позиции теории строения атомов, почему степени окисления и валентные возможности кислорода и других халькогенов различаются.
2. Вы знаете, что Д.И. Менделеев, работая над периодической таблицей, расположил элементы по возрастанию атомных масс. Однако атомная масса иода меньше атомной массы теллура, и теллур должен был бы попасть в VIIA-группу, а иод — в VIA-группу. Как с современной точки зрения объяснить, почему эти элементы были определены в соответствующие группы правильно?
3. Сравните свойства элементов селена и брома, найдите сходство и различия, объясните их.
4. Определите степени окисления элементов в молекулах следующих веществ: H_2SO_4 , H_2SeO_3 , OF_2 , H_2Te , H_2O_2 . В каких из этих соединений халькогены имеют низшую, высшую, промежуточную степени окисления?
5. В стабильном или возбуждённом состоянии находятся атомы халькогенов в молекулах следующих веществ: SO_2 , SO_3 , H_2SeO_4 , TeO_2 ? Напишите электронные формулы этих веществ.



6. Подготовьте реферат о биологической роли кислорода, серы или селена, используя Интернет и другие источники.

§32

Кислород и озон. Соединения кислорода



Повторите материал о кислороде по учебнику химии для 8 класса. Вспомните, каковы особенности кислорода как химического элемента и простого вещества.

Перечислите способы получения кислорода.

Назовите области применения кислорода.

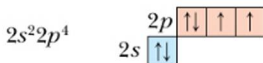
Какова роль кислорода в процессах горения и медленного окисления?

Кислород

Кислород — самый распространённый элемент на Земле. Атомы кислорода составляют приблизительно половину всей массы земной коры. В виде простого вещества кислород входит в состав атмосферного воздуха, где его объёмное содержание составляет примерно 21 %. В связанном виде кислород находится в составе воды, минералов, многих органических веществ.

При участии молекулярного кислорода осуществляется важнейший жизненный процесс — дыхание. Кислород — это необходимый органогенный элемент, он составляет 50–85 % массы тканей растений и животных. Большинство компонентов организма — это кислородсодержащие вещества. В связанном виде кислород входит в состав различных биологически важных неорганических молекул и ионов, например H_2O , CO_2 , HPO_4^{2-} .

Приведём электронную формулу и схему внешнего энергетического уровня атома кислорода:



Валентные возможности кислорода — II и III (с учётом возможности образования связи по донорно-акцепторному механизму, как в ионе гидроксония H_3O^+). Возможные степени окисления кислорода: +2 (OF_2), +1 (O_2F_2), 0 (в простых веществах O_2 , O_3), -1 (в пероксидах H_2O_2 , Na_2O_2), -2 (во всех остальных соединениях кислорода, кроме супероксидов).

Задание. Изобразите графические формулы пероксида водорода, фторида кислорода (II) и дифторида дикислорода O_2F_2 . Покажите, почему степени окисления кислорода в этих веществах не равны -2.

Кислороду как элементу присуща аллотропия: он образует два простых вещества: O_2 (кислород) и O_3 (озон). В природе озон существует в верхних

слоях атмосферы, образуя так называемый озоновый слой, который защищает Землю от губительного высокоэнергетического ультрафиолетового излучения Солнца. Две аллотропные модификации кислорода различаются по свойствам (табл. 43).

Таблица 43. Сравнительная характеристика аллотропных модификаций кислорода

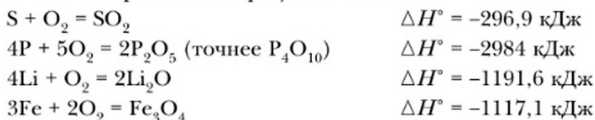
Вещество	Состав молекулы	Агрегатное состояние в обычных условиях	Цвет	Запах	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Кислород	O ₂	Газ	Без цвета	Без запаха	-183	-192
Озон	O ₃	Газ	Голубой	Резкий	-112	-219

Физические свойства кислорода. В обычных условиях кислород немного тяжелее воздуха, незначительно растворяется в воде: 100 объёмов воды при 0 °С растворяют 4,9 объёма кислорода, однако это выше, чем у азота и водорода. Кислород хорошо растворяется во фторуглеродных соединениях, например в перфтордекалине C₁₀F₁₈ (благодаря этому эмульсии фторуглеродных соединений используют в качестве искусственной крови). Жидкий кислород — подвижная, слегка голубоватая жидкость.

Задание. Рассчитайте массу 1 л кислорода при нормальных условиях.

Химические свойства кислорода. Кислород является одним из самых химически активных веществ. Он сильный окислитель. Все его реакции — окислительно-восстановительные. Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является *выделение теплоты и света*. Такие реакции называют **горением**.

1. Взаимодействие кислорода с простыми веществами. В большинстве случаев в этих реакциях образуются *оксиды*:



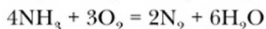
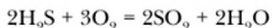
При сгорании *щелочных металлов* (кроме лития) обычно образуются *пероксиды* и *супероксиды* (соединения, содержащие анионы O₂⁻):



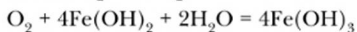
Почти все реакции с участием кислорода, за редким исключением, экзотермичны. Примером эндотермической реакции является взаимодействие кислорода с азотом. Эта реакция происходит в электрической дуге при температуре выше 3000 °С:



2. Взаимодействие со сложными веществами. В кислороде сгорают многие *горючие неорганические вещества*, например сероводород, аммиак:



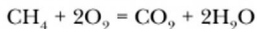
Кислород окисляет и многие *сложные неорганические вещества*. Например, оксид азота(II) и гидроксид железа(II) окисляются кислородом даже в обычных условиях:



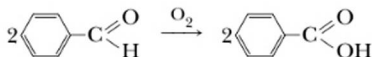
В первом случае явным признаком реакции является изменение цвета: бесцветный оксид азота(II) превращается в диоксид азота бурого цвета. Во втором случае гидроксид железа(II) белого цвета (чаще при получении гидроксида железа(II) образуется смесь грязно-зелёного цвета) превращается в гидроксид железа(III) бурого цвета.

Проблема. Почему растворы сульфитов и нитритов не могут долго храниться на открытом воздухе? Напишите соответствующие уравнения реакций на примере нитрита и сульфита натрия.

В кислороде сгорают *практически все органические вещества*. В большинстве случаев для начала реакции требуется искра или нагревание, но затем процесс происходит самопроизвольно с выделением тепла. Продуктами полного окисления органических веществ являются, главным образом, углекислый газ и вода:



В мягких условиях кислород окисляет органические вещества с образованием продуктов неполного окисления. Например, капельки бензальдегида на воздухе превращаются в кристаллы бензойной кислоты:



Кислород *не реагирует* непосредственно с *галогенами, серебром, золотом и платиновыми металлами* и не образует соединений с *благородными газами* (кроме Хе).

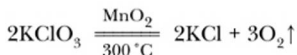
Получение кислорода. Для *промышленного получения* кислорода воздух сжижают при низких температурах и применяют фракционную перегонку. Вначале из жидкого воздуха отгоняется газообразный азот, так как его температура кипения ($-195,8^{\circ}\text{C}$) ниже, чем у кислорода (-183°C).



Какие способы получения кислорода в лаборатории вы знаете?

Химические методы получения кислорода утратили своё промышленное значение, но применяются в *лабораторных условиях*.

1. Термическое разложение некоторых солей. Для получения кислорода используют перманганат калия (KMnO_4) или хлорат калия (бертолетову соль) KClO_3 :



Обычно к бертолетовой соли добавляют оксид марганца (IV), который выступает в роли катализатора.

Простейший прибор для получения кислорода (разложением перманганата калия) и его сбора (методом вытеснения воды) в лабораторных условиях изображён на рисунке 40.

Кислород можно получить также при разложении нитратов щелочных металлов:

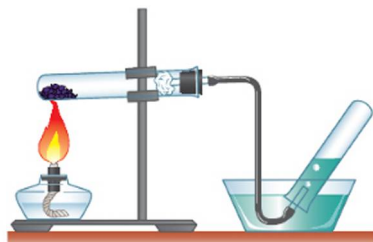
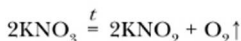
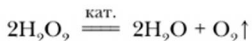
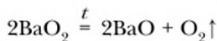


Рис. 40. Прибор для получения (разложением KMnO_4) и собирания кислорода в лабораторных условиях

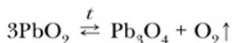
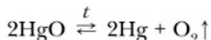
2. Разложение пероксидов. При добавлении к пероксиду водорода катализатора — оксида марганца(IV) — пероксид водорода активно разлагается на воду и кислород:



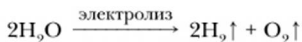
В качестве источника кислорода можно использовать пероксид бария, который разлагается при нагревании:



3. Разложение оксидов. Кислород выделяется при термическом разложении оксидов некоторых металлов, например MnO_2 , HgO , Ag_2O и др.:



4. Электролиз воды. Ещё одним способом получения кислорода является электролиз воды:



Так как чистая дистиллированная вода не проводит электрический ток, то в этом случае к ней добавляют кислородсодержащие кислоты, щёлочи или соли щелочных металлов и кислородсодержащих кислот (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , KNO_3).

Применение кислорода. Кислород применяют для интенсификации химических реакций на многих производствах (например, при получении серной и азотной кислот, в доменном процессе). Кислород используют в медицине (кислородные коктейли, подушки, барокамеры). Жидкий кислород применяется как одна из составляющих при заправке ракет. Смеси жидкого кислорода с угольным порошком, древесной мукой или другими горючими веществами называются *оксиликвитами*. Они обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются как взрывчатые вещества.

Озон

Задание. Вспомните, что вам известно об озоне.

При пропускании электрических искр через кислород или воздух появляется характерный запах, причиной которого является образование нового вещества — озона. Озон можно получить из чистого сухого кислорода. Отсюда следует, что он состоит только из кислорода и представляет собой его неустойчивое аллотропное видоизменение.

В отличие от кислорода молекула озона имеет угловое строение аналогично молекуле SO_2 :



Валентный угол в молекуле озона составляет 117° . Пунктирные линии указывают на делокализацию π -электронной пары, то есть на принадлежность её всем трём атомам кислорода. Следовательно, π -связь в молекуле озона — *трёхцентровая*, а сама молекула O_3 имеет строение незавершённо-го треугольника.

В обычных условиях озон — газ голубого цвета с резким запахом (название происходит от греч. *ozōn* — «пахнущий»). Жидкий озон — вещество тёмно-синего, почти чёрного цвета. Сквозь слой жидкого озона толщиной всего 1 мм уже не видна светящаяся нить лампы накаливания. Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объёмов воды при 0°C растворяют 49 объёмов озона. **Озон ядовит.** Предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное $10^{-5}\%$. При этой концентрации хорошо ощущается его запах. В приземном слое атмосферы содержание озона обычно находится в пределах от 10^{-7} до $10^{-6}\%$; он образуется в атмосфере при электрических разрядах. **Озон взрывоопасен** во всех агрегатных состояниях, но особенно — в конденсированном виде (способен взрываться при воздействии внешнего импульса, например от удара).

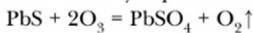
Химические свойства озона. Озон — один из сильнейших окислителей, значительно сильнее, чем кислород. Он непосредственно взаимодействует с *галогенами*, окисляя их до высших оксидов (например, Cl_2 до Cl_2O_7). Эта особенность озона объясняет его высокую токсичность и позволяет использовать для обеззараживания воды и дезинфекции воздуха.

Озон непосредственно окисляет *все металлы*, кроме золота и платиновых металлов, а также большинство *неметаллов*.

Задание. Приведите примеры химических реакций озона с перечисленными выше веществами.

Проблема. Почему реакционная способность озона намного выше, чем у молекулярного кислорода, но ниже, чем у атомарного кислорода?

Озон как окислитель реагирует со сложными веществами: переводит низшие оксиды в высшие (например, окисляет SO_2 до SO_3), а сульфиды металлов — в их сульфаты:

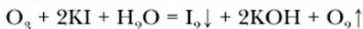


В большинстве этих реакций молекула O_3 теряет один атом кислорода, превращаясь в молекулу O_2 .

Озон, в отличие от кислорода, на холоду окисляет *многие органические вещества*. Например, резиновые шланги разрушаются от воздействия озо-

на. Эфир, спирт, смоченная скипидаром вата при действии озонированного воздуха воспламеняются.

Для качественного определения озона в воздухе используют иодид калия. Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную растворами KI и крахмала, то она тотчас же посинеет:



Получение озона. Озон получают из кислорода путём превращения кислорода в его аллотропную модификацию. Для получения озона производят тихие электрические разряды в среде кислорода. Приборы для получения озона называются **озонаторами**. В природе озон образуется и при окислении некоторых органических веществ, например смолы хвойных деревьев, а также при грозных разрядах.

Основную часть озонатора (рис. 41) составляют две вставленные одна в другую стеклянные трубки, между которыми пропускают хорошо высушенный кислород (или воздух). Через внутреннюю трубку проходит металлический стержень, а наружная обмотана металлической спиралью. Стержень и спираль присоединяют к полюсам источника высокого напряжения (6–15 кВТ). Разряд происходит в пространстве между стенками внутренней и внешней трубок. Выходящий из озонаторов кислород содержит не больше 10 % озона. Присутствие влаги сильно снижает выход озона.

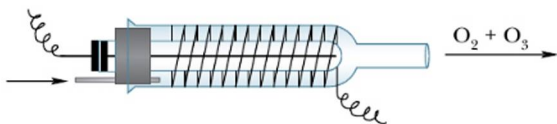


Рис. 41. Озонатор

Превращение кислорода в озон — эндотермический процесс.



Кроме того, энтропия системы уменьшается, так как в ходе этой реакции из трёх молекул образуются две. Следовательно, стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемой реакции больше нуля и составляет по расчётам 163 кДж/моль. Таким образом, реакция превращения кислорода в озон самопроизвольно осуществляться не может: для этого необходимы затраты энергии. Обратная же реакция — распад озона — происходит самопроизвольно, так как в ходе этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается.

Озон — неустойчивое вещество. Под действием видимого света с длиной волны 580–650 нм происходит распад озона, а под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны около 185 нм осуществляется обратный процесс — синтез озона из кислорода. Именно такой процесс и происходит в верхних слоях атмосферы, за счёт чего в ней на высоте 25–30 км существует озоновый слой, задерживающий коротковолновую ультрафиолетовую радиацию.

В небольших концентрациях озон всегда присутствует в помещениях, где имеются источники ультрафиолетового излучения (например ртутно-кварцевые лампы) или происходят разряды статического электричества.

В воздухе, содержащем примесь озона, гибнут патогенные микроорганизмы, поэтому озонированный с помощью тихих электрических разрядов воздух используется для дезинфекции помещений и обеззараживания питьевой воды.

Основные понятия

Кислород • Оксиды • Пероксиды • Озон

Вопросы и задания

1. Какие из веществ: HgO , Fe_2O_3 , KMnO_4 , NaNO_3 , BaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, KClO_3 , H_2O , NaOH , Na_2SO_4 — можно использовать для получения кислорода? Составьте соответствующие уравнения реакций.
2. Напишите уравнения и определите типы реакций, назовите вещества, участвующие в химических превращениях и указанные в схеме:
$$\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$$
3. Три сосуда заполнены кислородом, водородом и азотом. Предложите способ распознавания этих газов.
4. Какой объём смеси озона с кислородом, плотность которой по водороду равна 20, потребуется для сжигания 5 л водорода? Объёмы всех газов измеряются при одинаковых условиях.
5. Определите массу иода, который образуется при пропускании озона массой 240 г через водный раствор иодида калия. Какой объём кислорода (н. у.) при этом выделится?



Повторите материал о сере и её соединениях из учебника химии для 9 класса.

Что вам известно об аллотропных модификациях серы?

Дайте характеристику положения серы в периодической системе.

Вспомните, каковы химические свойства серы.

Какое соединение серы входит в состав железных и медных руд?

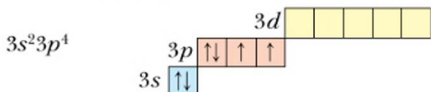
Сера

Сера — один из самых распространённых элементов на Земле. Общее содержание серы в земной коре составляет приблизительно 0,1 %. Сера встречается как в самородном виде, так и в виде соединений с различными металлами, многие из которых являются ценными рудами. Например, пирит (FeS_2), галенит (PbS), сфалерит (ZnS), халькозин (Cu_2S), халькопирит (CuFeS_2). Из других соединений серы в природе широко распространены сульфаты, в основном сульфаты кальция и магния. И наконец, соединения серы играют важную роль в растительных и животных организмах.



Вспомните, какие соединения серы встречаются в составе живых организмов.

Сера — элемент 3 периода, VIA-группы. Электронную конфигурацию внешнего электронного уровня в атоме серы в невозбуждённом состоянии изображают формула и схема:



Определите валентности и степени окисления серы в следующих соединениях: H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , SO_3^{2-} , SO_3 , H_2SO_4 , SO_4^{2-} , FeS_2 , S_2Cl_2 , SCl_2 .

Высшим оксидом является оксид серы(VI) SO_3 (серный ангидрид) — кислотный оксид. Высший гидроксид серы — серная кислота H_2SO_4 — сильный электролит, нелетучая, стабильная двухосновная кислота. Водородное соединение серы — сероводород H_2S , в обычных условиях — газ, его водный раствор — сероводородная кислота, двухосновная, слабый электролит.

Сера в свободном состоянии известна человечеству с глубокой древности. Ещё в Древнем Египте из неё готовили краски, применяли для лечения кожных заболеваний, для дезинфекции.

Сера образует несколько **аллотропных модификаций**, которые могут переходить при определённых условиях одна в другую: ромбическую серу (α), моноклинную серу (β) и пластическую серу.

Кристаллическая решётка серы — молекулярная. В узлах кристаллической решётки ромбической и моноклинной серы находятся молекулы S_8 . Пластическая сера — молекулярное полимерное вещество. Макромолекулы образованы линейными цепями S_n . Наиболее прочны молекулы серы S_8 , имеющие форму короны (рис. 42).

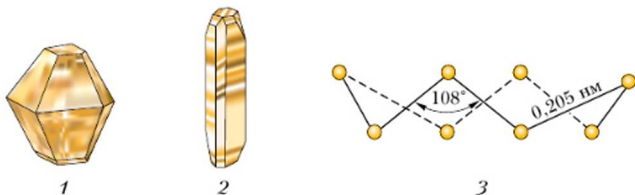


Рис. 42. Формы кристалла ромбической серы (1); моноклинной серы (2) и расположение атомов серы в молекуле S_8 (3)

? Почему при плавлении серы сначала образуется подвижная жидкость, которая затем густеет, становится вязкой, а при нагревании выше 190°C вязкость жидкости снова уменьшается?

Физические свойства серы. В обычных условиях сера — твёрдое кристаллическое вещество жёлтого цвета, хрупкое, лёгкое ($\rho \approx 2 \text{ г/см}^3$) и легкоплавкое ($t_{\text{пл}} \approx 113^\circ \text{C}$ для ромбической серы). Сера нерастворима в воде, слабо растворима в бензоле, спирте, эфире и других органических растворителях, легко растворяется в сероуглероде (CS_2).

Химические свойства серы. Сера — типичный неметалл. Для серы характерна окислительно-восстановительная двойственность.

Сера — окислитель.

Сера реагирует со многими металлами при нагревании с образованием сульфидов, при этом выделяется значительное количество тепла:



Уже при комнатной температуре сера может взаимодействовать со ртутью (это её свойство используют для сбора пролитой ртути):



При нагревании сера взаимодействует с водородом, образуя сероводород, и с углеродом, образуя сероуглерод.

Задание. Напишите уравнения реакций взаимодействия серы с водородом и углеродом.

Сера — восстановитель.

Сера — горючее вещество. При нагревании ($t = 280\text{--}360^\circ\text{C}$) сгорает в кислороде с образованием диоксида:



Сера взаимодействует со всеми галогенами. Даже при очень низкой температуре (-192°) она реагирует с фтором, при этом фтор окисляет серу до SF_6 :

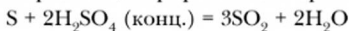


При нагревании сера взаимодействует с хлором, образуя хлориды:



Проблема. Сравните значения тепловых эффектов приведённых выше реакций. Объясните, почему в реакции окисления серы фтором выделяется столь значительное количество тепла. Почему реакции окисления серой меди и ртути имеют близкое значение тепловых эффектов?

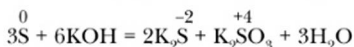
При нагревании сера взаимодействует с кислотами-окислителями, например с концентрированной серной кислотой:



Это пример реакции *конпропорционирования*, где сера в степени окисления, равной нулю, является восстановителем, а сера в степени окисления +6 — окислителем. В реакции образуется сера в степени окисления +4.

Задание. Приведите пример образования серы — простого вещества в результате реакции конпропорционирования.

В концентрированных растворах щелочей сера *диспропорционирует*:



Применение серы. Большая часть добываемой серы используется для производства серной кислоты и гидросульфита кальция, необходимого для выделения целлюлозы из древесины. Серу применяют в производстве резины (она необходима в реакции вулканизации каучука), спичек и пиротехнических средств, в сельском хозяйстве для борьбы с болезнями растений (главным образом на хлопковых и виноградных плантациях), для производства инсектицидов, а также в косметической промышленности.

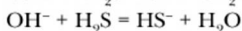
Сероводород

Сероводород H_2S при обычных условиях — газ без цвета, с характерным запахом гниющего белка. При 20°C в 1 объёме воды растворяется 2,5 объё-

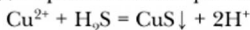
ёма H_2S . Раствор H_2S в воде называют сероводородной водой или сероводородной кислотой. Эта кислота — слабая, двухосновная, бескислородная, диссоциирует ступенчато:



Слабые кислотные свойства сероводорода обусловлены наличием ионов H^+ . Раствор сероводорода изменяет окраску индикатора, например лакмуса, с фиолетовой на красную. При взаимодействии *со щелочами* образует как средние, так и кислые соли:

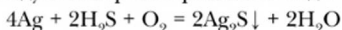


Химические свойства сероводорода. Сероводород взаимодействует с некоторыми солями. Реакция идёт в тех случаях, когда образуется сульфид с крайне низкой растворимостью (CuS , PbS и др.):



Взаимодействием сероводорода с растворами соответствующих солей можно получить сульфиды: Ag_2S , PbS , Bi_2S_3 .

Серебряные и медные предметы чернеют на воздухе и в воде, если в среде содержится сероводород. Изделия покрываются налётом соответствующего сульфида. При этом окислителем служит кислород, находящийся в воздухе или растворённый в воде:

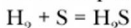


Восстановительные свойства сероводорода обусловлены наличием атома серы в низшей степени окисления -2 . При действии сильных окислителей H_2S окисляется до SO_2 или H_2SO_4 . Глубина окисления зависит от температуры, pH среды, концентрации окислителя.

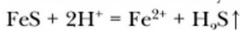
Задание. Вам известны реакции горения сероводорода в избытке и недостатке воздуха. Составьте уравнения этих реакций.

Получение сероводорода.

1. Непосредственным синтезом при нагревании до $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$:



2. Вытеснением из сульфидов разбавленными сильными кислотами:



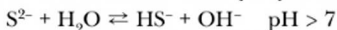
Сероводород очень ядовит. Наличие в воздухе уже $0,1\%$ (по объёму) сероводорода вызывает тяжёлые отравления. Особенно коварно это соединение тем, что при вдыхании воздуха, содержащего сероводород, через некоторое время перестаёт ощущаться его характерный запах. Отравляющее действие сероводорода обусловлено его способностью связываться с гемоглобином крови. Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе промышленных предприятий составляет $0,01\text{ мг/л}$.

Сульфиды

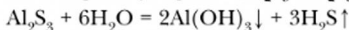
Сульфиды — соли двухосновной сероводородной кислоты, которая образует два ряда солей, содержащих сульфид-ион S^{2-} или гидросульфид-ион HS^- .

Сульфиды — твёрдые кристаллические вещества. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов, бария и аммония. Некоторые нерастворимые в воде сульфиды ярко окрашены, например: CuS и PbS — чёрные, CdS — ярко-жёлтый. Окраска сульфидов тем интенсивнее, чем больше порядковый номер в подгруппе периодической системы второго элемента соединения, например: As_2S_3 — жёлтый, Sb_2S_3 — оранжевый, Bi_2S_3 — чёрный; ZnS — белый, CdS — жёлтый, HgS — чёрный.

Химические свойства сульфидов. В растворах сульфиды гидролизуются:



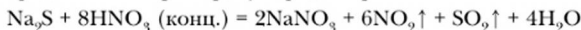
Некоторые сульфиды (Al_2S_3 , Cr_2S_3 и др.) гидролизуются полностью:



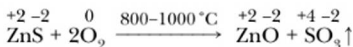
Реакции образования нерастворимых сульфидов используются для определения наличия сероводорода и сульфид-ионов в растворе:



Сульфиды проявляют восстановительные свойства благодаря наличию сульфид-иона. Например, сульфид натрия окисляется азотной кислотой:



В промышленности для обработки сульфидных руд применяют обжиг сульфидов. При этом образуются оксиды:



Основные понятия

Сера • Сероводород • Сульфиды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие аллотропные модификации серы вы знаете? Как получить пластическую серу?
- ▲ 2. Докажите окислительно-восстановительную двойственность серы. Напишите соответствующие уравнения реакций.
- 3. С какими из перечисленных веществ взаимодействует сера: калий, гидроксид калия, хлорид калия, хлорат калия, серная концентрированная кислота, золото, алюминий. Напишите уравнения реакций.
- 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схемы превращений веществ:

а) сера → сульфид натрия → сероводород → сульфид калия → сульфид свинца (II);

б) сера → сероводород → оксид серы (IV) → сера.

5. На основании термохимического уравнения горения серы (см. с. 228) вычислите, какое количество теплоты выделится при сгорании 100 г серы.

6. Приведите примеры реакций с участием серы или её соединений, которые могут быть отнесены к типу: а) межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций; б) внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций; в) реакций конпропорционирования; г) реакций диспропорционирования.

§ 34

Кислородные соединения серы



Повторите материал о кислородных соединениях серы из учебника химии для 9 класса.

Какой продукт образуется при сгорании серы на воздухе?

Как получить оксид серы (VI) из оксида серы (IV)? Каково значение этой реакции?

Каковы области применения серной кислоты?

Оксид серы (IV)

Оксид серы (IV) SO_2 (диоксид серы, сернистый газ) — молекулярное вещество. Атом серы в молекуле SO_2 находится в состоянии sp^2 -гибридизации, молекула имеет угловую конфигурацию (рис. 43).

Физические свойства оксида серы (IV). В обычных условиях — бесцветный газ с удушливым запахом, хорошо растворимый в воде (в 1 объёме воды при комнатной температуре растворяется 36 объёмов SO_2). При температуре -10°C диоксид серы сгущается в бесцветную жидкость.

Химические свойства оксида серы (IV)

Кислотно-основные свойства. Кислотный оксид SO_2 взаимодействует с водой, образуя сернистую кислоту:



При этом в водном растворе устанавливается равновесие:



Сернистая кислота существует лишь в растворах. При нагревании её водных растворов равновесие смещается в сторону образования сернистого газа.

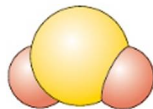
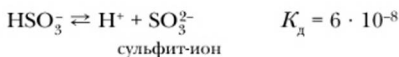


Рис. 43. Масштабная модель молекулы SO_2

Сернистая кислота — электролит средней силы, диссоциирует ступенчато:



H_2SO_3 образует **сульфиты** (средние соли) и **гидросульфиты** (кислые соли).

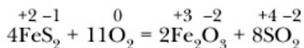
Диоксид серы вступает в реакции с *основаниями* и *основными оксидами*, образуя средние соли (сульфиты) и кислые соли (гидросульфиты):



Окислительно-восстановительные свойства. Так как сера находится в промежуточной степени окисления (+4), для диоксида серы характерна окислительно-восстановительная двойственность.

Задание. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций, в которых оксид серы(IV) является: а) окислителем; б) восстановителем. Составьте соответствующие уравнения.

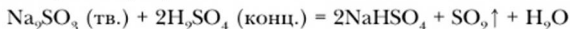
Получение оксида серы(IV). В промышленности диоксид серы получают: 1) обжигом пирита (FeS_2) и других сульфидов:



2) сжиганием серы в кислороде:



В лаборатории диоксид серы получают действием сильных кислот на сульфиты. Обычно используют концентрированную H_2SO_4 и твёрдый сульфит натрия Na_2SO_3 :



Основная масса производимого диоксида серы применяется в производстве серной кислоты. Он используется в холодильных установках, а также в качестве дезинфицирующего и отбеливающего средства.

Сернистый газ ядовит. Его содержание в воздухе в концентрации выше 0,03–0,05 мг/л вызывает одышку, бронхит, воспаление лёгких. В природе сернистый газ может выделяться из трещин земной коры и при извержении вулканов. Сернистый газ является одним из основных газов, загрязняющих атмосферу.

Оксид серы (VI)

Оксид серы (VI) SO_3 (триоксид серы, серный ангидрид) имеет молекулярное строение (при переходе из газообразного состояния в жидкое тримеризуется). Центральный атом находится в состоянии sp^2 -гибридизации, пространственная конфигурация молекулы — плоский треугольник (рис. 44).

Физические свойства. В обычных условиях это летучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$), хорошо растворимая в воде. Жидкий оксид серы (VI) состоит преимущественно из циклических тримерных молекул $(\text{SO}_3)_3$. При охлаждении до $16,8^\circ\text{C}$ триоксид серы затвердевает в бесцветную массу. На воздухе он сильно дымит, так как взаимодействует с парами воды, образуя мельчайшие капельки серной кислоты.



Химические свойства

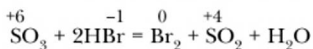
Кислотно-основные свойства. При взаимодействии триоксида серы с водой происходит гидратация:



Триоксид серы реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами:



Окислительные свойства. Так как сера находится в высшей степени окисления (+6), оксид серы (VI) проявляет окислительные свойства:



Безводный триоксид серы является сильным окислителем. Так, например, фосфор при соприкосновении с ним воспламеняется.

SO_3 получают каталитическим окислением SO_2 . Катализаторами могут служить Pt, FeO, Fe_2O_3 , V_2O_5 , чаще используется V_2O_5 .

Серная кислота H_2SO_4

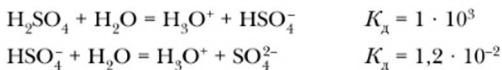
Безводная серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, застывающая в кристаллическую массу при $+10,5^\circ\text{C}$. Высокая вязкость серной кислоты обусловлена наличием водородных связей между её молекулами. Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. При растворении серной кислоты выделяется значительное количество теплоты. Поэтому для приготовления разбавленного раствора из концентрированной кислоты более тяжёлую серную кислоту тонкой струёй приливают к воде.

В безводной серной кислоте хорошо растворяется триоксид серы, образуя **олеум** — дымящую серную кислоту, из которой выделяется серный ангидрид. Последний, соприкасаясь с водяными парами воздуха, образует мельчайшие капельки серной кислоты (туман над олеумом). Чаще всего готовят олеум с избыточным содержанием (18–20 %) SO_3 в безводной серной кислоте.

Концентрированная серная кислота гигроскопична, она активно поглощает влагу, поэтому её применяют для осушения газов. Это сильный реагент, вступающий в реакции дегидратации со многими органическими веществами.

Химические свойства

Кислотно-основные свойства. Серная кислота — сильный электролит, в водных растворах диссоциирует на ионы практически полностью:

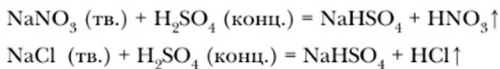


Проблема. Почему константа диссоциации серной кислоты по второй ступени диссоциации существенно ниже, чем по первой?

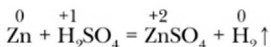
Как и все кислоты, серная кислота реагирует с *основными* и *амфотерными оксидами*, *основаниями* и *амфотерными гидроксидами*, а также с солями слабых и летучих кислот.

Задание. Составьте полные и сокращённые ионные уравнения реакций взаимодействия серной кислоты с перечисленными соединениями.

Серная кислота *вытесняет* *сильные*, но *летучие кислоты* из их солей. Например, одним из способов получения азотной и соляной кислот является взаимодействие нитратов и хлоридов в кристаллическом состоянии с концентрированной серной кислотой:



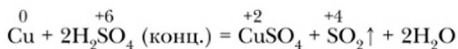
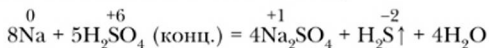
Окислительные свойства. *Разбавленные растворы* H_2SO_4 реагируют с *металлами*, расположенными в электрохимическом ряду напряжений левее H_2 , с образованием сульфатов и выделением водорода:



Концентрированная H_2SO_4 в растворе проявляет сильные окислительные свойства, обусловленные наличием в её молекулах атома серы в высшей

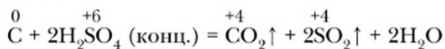
степени окисления (S^{+6}). Она взаимодействует с *металлами*, расположенными в электрохимическом ряду напряжений металлов правее H_2 (Cu , Ag , Hg), с образованием сульфатов, воды и продуктов восстановления серы. Концентрированная серная кислота *не реагирует* с Au и Pt вследствие их малой активности, а с Al , Cr , Fe вследствие *пассивирования* этих металлов: на их поверхности образуется оксидная плёнка, защищающая от дальнейшего окисления.

Глубина восстановления серы зависит от восстановительных свойств металлов. Активные металлы восстанавливают серную кислоту до H_2S , а металлы с меньшей активностью — до SO_2 :



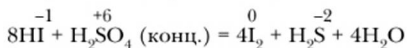
Задание. Составьте схему электронного баланса для этих реакций.

Концентрированная серная кислота окисляет и *некоторые неметаллы*. Например, уголь при нагревании с серной кислотой окисляется до диоксида углерода:



Какие продукты могут образоваться при взаимодействии концентрированной серной кислоты с серой? Запишите уравнение реакции.

Концентрированная серная кислота легко взаимодействует со *сложными веществами*, проявляющими восстановительные свойства, например:

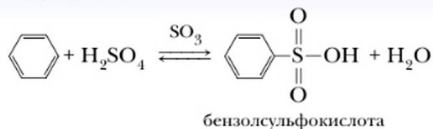


К раствору иодида калия добавляем несколько капель концентрированной серной кислоты. Раствор приобретает жёлтую или коричневую окраску вследствие выделения молекулярного иода. При добавлении к раствору нескольких капель раствора крахмала он приобретает синюю (или чёрную) окраску.

Серная кислота взаимодействует со многими *органическими веществами*. Её свойства как дегидратирующего реагента вы изучали в органической химии.

Задание. Приведите примеры уравнений реакций органических веществ, в которых серная кислота используется для дегидратации.

Кроме этого, серная кислота вступает в реакции сульфирования, в результате чего образуются органические сульфопроизводные. Например, сульфирование бензола проводят концентрированной серной кислотой или олеумом при нагревании:



Реакции сульфирования имеют большое значение в производстве синтетических моющих средств.



Вспомните материал о производстве серной кислоты из учебника химии для 9 класса. Составьте уравнения реакций, осуществляемых на всех стадиях производства серной кислоты контактным способом.

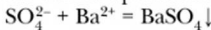
Применение. Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности и связанных с ней отраслей. В число её важнейших областей применения входят: производство минеральных удобрений (30–60 % производимой серной кислоты), производство красителей (2–16 %), производство волокон, производство пластмасс, производство других кислот и солей, очистка нефтепродуктов, металлургия, фармацевтическая промышленность.

Сульфаты

Сульфаты — соли серной кислоты — образуют две группы: средние соли (содержат сульфат-ион — SO_4^{2-}) и кислые соли (содержат гидросульфат-ион — HSO_4^-). Сульфаты — ионные соединения. В узлах их кристаллических решёток — катионы металлов и сульфат-анионы.

Соли серной кислоты — твёрдые кристаллические вещества. Большинство сульфатов бесцветны. Окраска других обусловлена присутствием того или иного катиона (например, ионы меди Cu^{2+} обуславливают голубой цвет кристаллов медного купороса, а ионы железа Fe^{2+} придают кристаллам железного купороса светло-зелёный оттенок). Растворимость сульфатов в воде различна, но большинство из них хорошо растворимы в воде. Плохо растворимы сульфаты бария, стронция и свинца (II). Часто сульфаты кристаллизуются в виде кристаллогидратов, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс.

Качественной реакцией на сульфат-ион является реакция с растворимыми солями бария: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$. В ходе реакции образуется белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах:



Важным соединением серы является тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, используемый в фотографии, химическом анализе (в качестве восстановителя), медицине (при отравлениях цианидами, солями свинца и ртути), текстильной промышленности (для удаления избытка хлора при отбеливании ткани).

Основные понятия

**Оксид серы (IV) • Оксид серы (VI) • Сернистая кислота
• Серная кислота • Сульфиты • Сульфаты**

Вопросы и задания

- ▲ Почему при разбавлении концентрированной серной кислоты её добавляют к воде, а не наоборот?
- Какие продукты образуются при взаимодействии концентрированной серной кислоты: а) с магнием; б) с серебром? Напишите соответствующие уравнения реакций и составьте схемы электронного баланса.
- Почему концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах, несмотря на то, что железо расположено в ряду напряжений металлов значительно левее водорода?
- Напишите уравнение реакции, которая происходит при обжиге пирита. Составьте схему электронного баланса.
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие схемы превращения веществ: а) сера → оксид серы (IV) → оксид серы (VI) → серная кислота → оксид серы (IV) → сера; б) сера → сульфид железа (II) → сероводород → оксид серы (IV) → оксид серы (VI) → серная кислота → сульфат натрия → сульфат бария.
- К раствору серной кислоты массой 200 г добавили избыток раствора нитрата бария. В результате реакции образовался осадок массой 23,3 г. Вычислите массовую долю серной кислоты в исходном растворе.
- Вычислите массу серного ангидрида, который необходимо добавить к 20%-му раствору серной кислоты массой 200 г, чтобы получить 10%-й олеум.



Повторите материал об азоте и его соединениях из учебника химии для 9 класса.

Охарактеризуйте положение элементов VA-группы в периодической системе, отметив периодические изменения в строении их атомов.

Назовите неметаллы этой группы и охарактеризуйте формы их основных соединений.

Общая характеристика элементов V группы

Обобщим и дополним сведения об элементах V группы периодической системы. Химические элементы V группы подразделяются на две подгруппы: VA-группу, в которую входят *p*-элементы (неметаллы) и VB-группу, включающую *d*-элементы (металлы). В составе VA-группы выделяют типические элементы: азот и фосфор — и также элементы подгруппы мышьяка, куда входят мышьяк, сурьма и висмут. Три элемента VB-группы — ванадий, ниобий и тантал объединяют в подгруппу ванадия.

Элементы VA-группы — азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут — обладают определённым сходством (табл. 44). Электронная конфигурация валентного слоя атомов — ns^2np^3 , где *n* принимает значения от 2 до 6.

Таблица 44. Сравнительная характеристика элементов VA-группы

Элемент	Атомный номер	Электронная конфигурация валентного слоя атомов	Атомный радиус, нм	Свойства простых веществ		
				ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
N	7	$2s^22p^3$	0,074	0,81 (при -195,8 °C)	-210	-196
P	15	$3s^23p^3$	0,110	1,82 (белый P)	+44 (белый P)	+280
As	33	$4s^24p^3$	0,121	5,8 (α -As)	—	+610
Sb	51	$5s^25p^3$	0,141	6,7	+630,5	+1380
Bi	83	$6s^26p^3$	0,152	9,8	+271	+1451

В соединениях атомы элементов главной подгруппы имеют степень окисления от -3 до $+5$. В отличие от семейств VIIA- и VIA-групп, элементы VA-группы не имеют ионных соединений, за исключением солей активных металлов, например Li_3N .

Сходны формы высших кислородных соединений этих элементов — R_2O_5 , а также водородных газообразных соединений — RH_3 . Вместе с тем элементы VA-группы имеют определённые различия. Азот и фосфор — типичные неметаллы, но свойства их простых веществ значительно различаются.

Азот — элемент 2-го периода, в его атомах нет d -орбиталей, следовательно, нет дополнительных валентных возможностей. Азот образует газообразное водородное соединение аммиак NH_3 , а в его высшем оксиде N_2O_5 , степень окисления азота равна $+5$.

Фосфор — элемент 3-го периода. В его атоме имеются d -орбитали, поэтому его валентные возможности шире, чем у азота. Как простое вещество фосфор представлен разными аллотропными модификациями (белый, красный, чёрный фосфор и др.). Это твёрдые, химически более активные, чем азот, вещества, имеющие неметаллический характер. Степени окисления фосфора в соединениях находятся в интервале от -3 до $+5$.

Мышьяк и сурьма также относятся к p -элементам, но образуют как неметаллические, так и металлические аллотропные модификации (например, металлическая, или серая, сурьма является наиболее устойчивой модификацией данного элемента).

Висмут, находящийся в той же подгруппе, — редкий металл. В незначительных количествах он содержится в свинцовых рудах.



Как изменяются электронные структуры и свойства элементов VA-группы периодической системы?

Устойчивость неметаллических элементов VA-группы при увеличении их атомных масс уменьшается, а металлических — возрастает. Сравнивая элементы, можно обнаружить общие закономерности: *с возрастанием порядкового номера элемента в пределах группы А происходит увеличение атомного радиуса и металлических свойств элемента.*

По сравнению с элементами VIIA- и VIA-групп у элементов VA-группы атомные радиусы больше, а энергия ионизации и электроотрицательность — меньше.

Азот — простое вещество

Элемент азот образует одно простое вещество — N_2 (аллотропия не характерна). Это молекулярное вещество, в котором два атома азота соединены тройной ковалентной неполярной связью (одна σ - и две π -связи).

Электронная формула



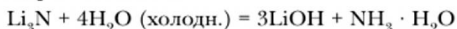
Графическая формула



В обычных условиях азот — газ без цвета и запаха, чуть легче воздуха ($D_{\text{возд}} \approx 0,966$), плохо растворимый в воде. Хотя азот — один из наиболее электроотрицательных элементов, простое вещество N_2 обладает сравнительно низкой реакционной способностью.

Проблема. Почему атомарный азот весьма химически активен, а молекулярный нет?

Тем не менее азот вступает в реакции с некоторыми веществами. Условия реакций, как правило, жёсткие. В обычных условиях азот взаимодействует только с литием. При высокой температуре азот соединяется со многими металлами, образуя **нитриды** (табл. 45), большинство из которых — механически, термически и химически стойкие соединения, что позволяет их использовать в качестве высокопрочных материалов. В нитридах степень окисления азота равна -3 . Нитриды полностью гидролизуются с образованием гидрата аммиака:



В промышленности азот получают из жидкого воздуха методом фракционной перегонки, в лаборатории — окислением аммиака.

Таблица 45. Химические свойства азота

N_2 — окислитель	N_2 — восстановитель
<p>1. Синтез аммиака:</p> $\text{N} + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[100 \text{ атм}]{500^\circ \text{C}} 2\text{NH}_3 \quad -3 +1$ <p>2. Образование нитридов:</p> $\overset{0}{3\text{Mg}} + \overset{0}{\text{N}_2} \xrightarrow{780-800^\circ \text{C}} \overset{+2}{\text{Mg}_3}\overset{-3}{\text{N}_2} \quad +2 -3$ $\overset{0}{6\text{Li}} + \overset{+1 -3}{\text{N}_2} = 2\overset{-3}{\text{Li}_3}\text{N}$ <p>(при комнатной температуре)</p> <p>Остальные щелочные металлы в обычных условиях не образуют устойчивых нитридов</p>	<p>С неметаллами азот взаимодействует при очень высоких температурах.</p> <p>1. В незначительной степени реагирует с кислородом O_2 при действии электрического разряда:</p> $\overset{0}{\text{N}_2} + \overset{0}{\text{O}_2} \xrightleftharpoons[\text{эл. дуга}]{+2 -2} 2\overset{+2 -2}{\text{NO}} \quad \Delta H^\circ = 289,9 \text{ кДж}$ <p>Даже при $t = 4000^\circ \text{C}$ содержание NO в смеси составляет всего около 10 %.</p> <p>2. Под действием электрического разряда реагирует со фтором:</p> $\overset{0}{\text{N}_2} + 3\overset{0}{\text{F}_2} \xrightleftharpoons[\text{эл. разряд}]{+3 -1} 2\overset{+3 -1}{\text{NF}_3}$

Вопросы и задания

1. Укажите валентности и степени окисления азота в соединениях: N_2 , NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 ?
2. Почему в отличие от фтора и кислорода молекулярный азот имеет низкую химическую активность?
3. Смесь азота и водорода объёмом 99,2 л (н. у.) пропустили через катализатор. После установления равновесия смесь имела объём 76,8 л. Вычислите объём азота, вступившего в реакцию, и объём образовавшегося аммиака (н. у.). *Ответ: 11,2 л; 22,4 л (н. у.).*
4. В чём сходство и различия в характере изменения свойств водородных соединений элементов подгруппы азота по сравнению с подгруппами кислорода и галогенов? Приведите примеры, определите причину.
5. В результате реакции металла массой 12 г с азотом образовался нитрид массой 14,8 г, в котором металл двухвалентен. Определите, о каком металле идёт речь.
6. Используя дополнительные источники информации, напишите реферат о распространённости элементов подгруппы азота в природе.

§ 36

Аммиак. Соли аммония

- ? Каково строение молекулы аммиака? Изобразите электронную и графическую формулы молекулы аммиака.
Перечислите важнейшие свойства аммиака. Какие способы получения аммиака вам известны?
С помощью какой качественной реакции можно определить наличие иона аммония в растворе?

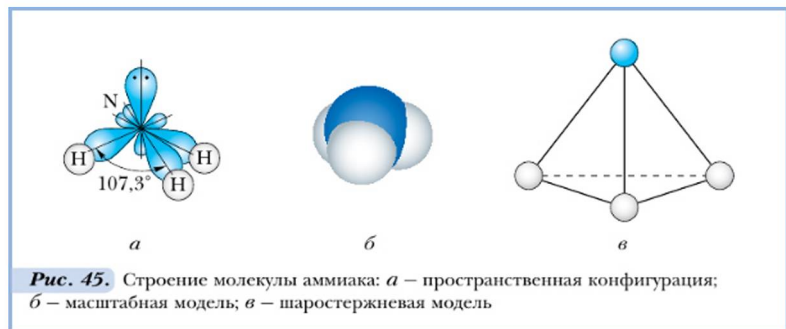
Аммиак

Аммиак — важнейшее, хотя и не единственное ковалентное водородное соединение азота. В аммиаке степень окисления азота равна -3 . К другим водородным соединениям азота относятся: гидразин N_2H_4 , азид водорода HN_3 и т. д.

Как вы уже знаете, атом азота содержит на $2p$ -подуровне три неспаренных электрона и способен присоединять ещё три электрона. При образовании молекулы аммиака атом азота присоединяет электроны трёх атомов во-

дорода, образуя с последними три слабополярные ковалентные связи. Таким образом, в молекуле имеются три связывающие ковалентные пары и одна неподелённая электронная пара.

Валентный угол в молекуле аммиака составляет $107,3^\circ$, а не $109^\circ 28'$ (тетраэдрический валентный угол), вследствие того, что неподелённая электронная пара атома азота сильнее отталкивает от себя ковалентные электронные пары, связывающие азот и водород, чем они отталкиваются друг от друга. Поэтому молекула аммиака имеет форму пирамиды (рис. 45). Молекула аммиака полярна.



? Что такое гибридизация атомных орбиталей? Какой тип гибридизации характеризует строение молекулы аммиака?

Проблема. Почему электронные облака атома азота при образовании молекулы аммиака гибридизируются?

Атом азота образует четыре гибридных sp^3 -орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию, то есть направленные от центра тетраэдра к его вершинам. На всех, кроме одной, гибридных sp^3 -орбиталях находится по одному электрону. Именно эти орбитали участвуют в образовании ковалентных связей с тремя атомами водорода. Длина каждой такой связи составляет 101,4 нм, энергия связи — 390,4 кДж/моль. На четвёртой sp^3 -орбитали, не связанной с атомом водорода, находится неподелённая пара электронов, которая может быть использована для образования дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму (например, при образовании иона аммония).

Наличие неподелённой пары электронов делает молекулы аммиака активным лигандом, поэтому с катионами некоторых d -элементов-металлов аммиак образует прочные аммиачные комплексы (рис. 46).

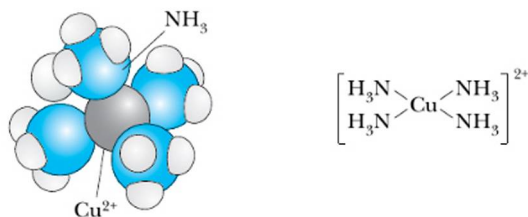


Рис. 46. Масштабная модель и структурная формула комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Задание. Вспомните строение и образование комплексных соединений и запишите формулы аммиачных комплексов, включающих катионы металлов: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

Физические свойства. В обычных условиях аммиак бесцветный газ с резким характерным запахом, легче воздуха. Он кипит при температуре $-33,5^\circ\text{C}$, его температура плавления равна $-77,8^\circ\text{C}$. Аммиак легко сжимается при охлаждении и повышении давления. Он обладает наибольшей растворимостью среди газов: при комнатной температуре в одном объёме воды растворяется около 700 объёмов аммиака. Разбавленные растворы аммиака (3–10%-й) называют *нашатырным спиртом*, концентрированные растворы (18,5–25%-й) — *аммиачной водой*.

Молекулы аммиака сильно полярны. Этим объясняется его хорошая растворимость в воде, которая подтверждается известным вам из курса 9 класса опытом (рис. 47).



Рис. 47. Опыт, иллюстрирующий высокую растворимость аммиака

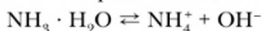
Аммиак — токсичный газ, поражающий при вдыхании слизистые оболочки дыхательных путей. Во время работы с ним надо соблюдать правила техники безопасности.

Нашатырный спирт часто используется в медицинской практике для того, чтобы вывести человека из обморочного состояния без нанесения ущерба его здоровью. При вдыхании небольшого количества аммиака молекулы из раствора легко проходят через клеточные мембраны и активизируют клетки головного мозга.



Что происходит при растворении аммиака в воде и почему добавленный к раствору аммиака фенолфталеин приобретает малиновый цвет?

При растворении аммиака в воде образуется водный раствор, в котором аммиак находится в основном в виде гидрата ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Аммиак обратимо диссоциирует с образованием ионов аммония и гидроксид-ионов. Гидроксид-ионы определяют щелочной характер водного раствора аммиака:

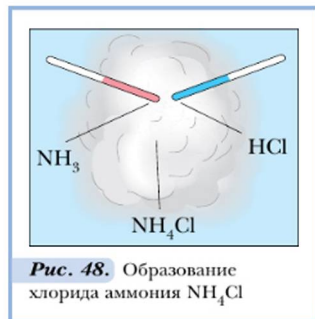


При температуре ниже -33°C аммиак образует бесцветную жидкость, которая является хорошим полярным растворителем. Сам же он хорошо растворим в других полярных растворителях.

Проблема. Может ли аммиак образовывать водородные связи?

Химические свойства. Аммиак обладает высокой химической активностью, что обусловлено строением его молекул. Атом азота в молекуле аммиака находится в степени окисления -3 .

Поэтому в окислительно-восстановительных реакциях аммиак является *сильным восстановителем*. Кроме того, атом азота аммиака может быть донором электронов, поскольку он содержит неподелённую электронную пару, за счёт которой участвует в образовании донорно-акцепторной связи. Вследствие этого аммиак вступает в *кисотно-основные взаимодействия* и проявляет основные свойства (табл. 46). Аммиак также участвует в процессах комплексообразования, являясь активным лигандом.



Задание. Приведите по одному примеру уравнений реакций (помимо указанных в таблице 46), характеризующих химические свойства аммиака.



Две чистые стеклянные палочки одновременно смачиваем в нашатырном спирте и в растворе соляной кислоты, вынимаем и соединяем вместе смоченными концами (опыт проводится над кафельной плиткой). Появляется густой белый дым (рис. 48). Объясните увиденное.

Применение и получение. Аммиак является одним из химических веществ, получаемых в промышленности в значительных количествах. Особенно много аммиака используется для производства азотных удобрений, а также

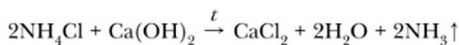
Таблица 46. Химические свойства аммиака

Реагенты	Уравнение реакции	Примечание
Галогены	$2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ <div>восстановитель окислитель</div>	Реакция протекает энергично; NH_3 воспламеняется в атмосфере F_2 и Cl_2
Кислород	$1) \quad 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ <div>восстановитель окислитель</div> $2) \quad 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Pt}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ <div>восстановитель окислитель</div>	Окисление аммиака воздухом на платиновом катализаторе используется в промышленности для производства азотной кислоты
Оксиды	$2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = \text{N}_2 \uparrow + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$	Реакции восстановления аммиаком металлов из их оксидов
Катионы <i>d</i> -элементов	$\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Комплексообразование аммиакатов; молекулы NH_3 – лиганды
H^+	$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	NH_3 – основание
Вода	$\text{NH}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	В состоянии равновесия в растворе образуется избыток OH^- -ионов, среда щелочная ($\text{pH} > 7$)

для получения азотной кислоты, красителей, лекарств и взрывчатых веществ. Водные растворы аммиака применяют в медицине, в быту и в химических лабораториях.

Задание. Вспомните, пользуясь учебником химии для 9 класса, какая химическая реакция осуществляется при синтезе аммиака, каковы принципиальная технологическая схема и условия протекания процесса.

В лабораторных условиях аммиак получают при нагревании хлорида аммония с гашёной известью:



Соли аммония

? Каковы особенности состава солей аммония, какие свойства характерны для них?



Вы уже знаете, что аммиак, взаимодействуя с кислотами, образует хорошо растворимые в воде соли (см. таблицу растворимости). В составе этих соединений присутствует катион аммония NH_4^+ , обуславливающий химические свойства данных солей и их название.

Химические свойства. Соли аммония — белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Они *термически неустойчивы и при нагревании разлагаются*. Проверим это на опыте разложения хлорида аммония при нагревании.

В стеклянную трубку длиной 25–30 см и диаметром 2 см вводим твёрдый хлорид аммония, который утрамбовываем с помощью стеклянных палочек.

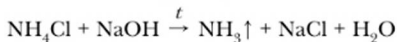
Укрепляем трубку в штативе и вкладываем с обоих концов пробки влажные лакмусовые бумажки. Прогреваем всю трубку и нагреваем хлорид аммония (рис. 49). Что наблюдается на концах трубки? Запишите уравнения реакций.

Продукты реакции разложения зависят от природы кислотного остатка (аниона), образующего соль (табл. 47).

Таблица 47. Особенности разложения солей аммония при нагревании

Принадлежность аниона	Примеры	Примечания
Кислота-окислитель	$\overset{-3}{\text{N}}\overset{+3}{\text{H}}_4\overset{0}{\text{N}}\overset{0}{\text{O}}_2 \xrightarrow{t} \overset{0}{\text{N}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\overset{-3}{(\text{N}}\overset{+6}{\text{H}}_4)_2\overset{0}{\text{Cr}}_2\overset{+3}{\text{O}}_7 \xrightarrow{t} \overset{0}{\text{N}}_2 + \overset{+3}{\text{Cr}}_2\overset{+3}{\text{O}}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\overset{-3}{\text{N}}\overset{+5}{\text{H}}_4\overset{+1}{\text{N}}\overset{0}{\text{O}}_3 \xrightarrow{t} \overset{+1}{\text{N}}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	При нагревании происходит окислительно-восстановительная реакция (NH_4^+ – восстановитель) с выделением азота (в случае нитрата аммония получается другой продукт)
Летучая кислота (не является окислителем)	$\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t} \text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$	Соль полностью разлагается на газообразные продукты, которые могут конденсировать с образованием той же соли на стенках сосуда, например в случае NH_4Cl
Нелетучая кислота (не является окислителем)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{t} 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_3\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{NH}_3\uparrow + \text{NH}_4\text{HSO}_4$	Выделяется аммиак

Качественной реакцией на ион аммония является реакция со щёлочью:

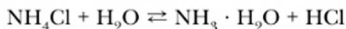


Образование аммиака определяется по характерному запаху и по окрашиванию влажной лакмусовой бумаги в синий цвет.

Задание. Соли аммония подвержены гидролизу. Подтвердите это положение с помощью уравнений реакций. Объясните причину этого свойства солей.

Водный раствор аммиака является слабым основанием, и гидролиз его солей может протекать по-разному.

• Соли, образованные анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону соли (среда раствора — слабокислая):



• Соли, образованные анионом слабой кислоты, подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону (среда раствора близка к нейтральной):



Почему гидролиз солей аммония — обратимый процесс?

Применение. Соли аммония применяются в медицине (NH_4Cl , нашатырь), в сельском хозяйстве в качестве азотных удобрений (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), в производстве взрывчатых веществ — аммоналов. Хлорид аммония используют при пайке и сварке металлов для очистки их поверхности, а также в электрических батареях как электролит.

Применение находят и другие соединения азота с водородом, например гидразин и гидроксиламин.

Гидразин (N_2H_4) — бесцветная, маслянистая, легко испаряющаяся жидкость, температура плавления $+1,5^\circ\text{C}$, температура кипения $+113^\circ\text{C}$. В чистом виде гидразин чрезвычайно опасен, так как взрывается при нагревании. В молекуле гидразина атомы азота связаны одинарной ковалентной связью: $\text{N}-\text{N}$.

По основным и восстановительным свойствам гидразин сходен с аммиаком, но его восстановительные свойства выражены сильнее: гидразин является очень сильным восстановителем (например, может восстанавливать ионы ртути до свободного состояния), а сам окисляется до свободного азота. Гидразин обычно используют как восстановитель в водном растворе, а также широко применяют как неводный растворитель.

Гидроксиламин (NH_2OH) — бесцветное кристаллическое вещество, которое обладает высокой реакционной способностью. В чистом виде он неустойчив, является сильным восстановителем, окисляется до N_2 , а в реакциях с некоторыми реагентами — до N_2O , NO_3^- .

Основные понятия

Аммиак • Соли аммония

Вопросы и задания

1. Опишите особенности электронного и пространственного строения аммиака.
2. Подтвердите примерами наличие у аммиака восстановительных и основных свойств и докажите, что они обусловлены строением молекулы этого соединения.

3. Закончите уравнения реакций, укажите типы реакций, назовите продукты:



4. Как можно разделить смесь газов, состоящую из аммиака и водорода? Составьте уравнения соответствующих реакций.

5. При кипячении насыщенных растворов хлорида аммония и нитрата калия выделяется газ. Подумайте, какой газ может образоваться при взаимодействии данных веществ? Составьте уравнение реакции. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данный процесс?

6. К 250 мл раствора с массовой долей хлорида аммония, равной 24 % ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$), прибавили 224 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 25 %. Раствор прокипятили для полного удаления аммиака, при этом испарилось 71,1 г воды. Вычислите массовые доли веществ, оставшихся в растворе.

7. Гидроксилламин восстанавливает ионы Cu^{2+} до металлической меди. Составьте уравнение этой реакции.

§37

Кислородные соединения азота



Какие кислородсодержащие соединения азота (кроме азотной кислоты и нитратов) вам известны? Приведите примеры.

Какие кислоты, содержащие азот, вам известны? Какие оксиды азота им соответствуют? Что можно сказать об окислительно-восстановительных свойствах солей этих кислот?

Оксиды азота

Среди элементов VA-группы только азот образует пять оксидов с разной степенью окисления атома азота — от +1 до +5. Оксиды различаются по составу, строению, физическим и химическим свойствам (табл. 48). Первые два (степень окисления азота в них — +1 и +2) — несолеобразующие (N_2O , NO), остальные — солеобразующие кислотные оксиды. Самые распространённые — N_2O (оксид азота(I), закись азота, или веселящий газ), NO (оксид азота(II), или монооксид азота), NO_2 (оксид азота(IV), или диоксид азота).

Таблица 48. Краткая характеристика оксидов азота

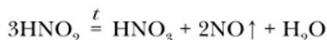
Оксид	Способы получения	Физические свойства	Химические свойства
N_2O , оксид азота (I)	$NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2O + 2H_2O$	Бесцветный газ со слабым приятным запахом, растворим в воде, обладает наркотическим действием	Несолеобразующий оксид $2N_2O \xrightarrow{t} 2N_2 + O_2$ С водой не взаимодействует
NO , оксид азота (II)	$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t} 2NO$ $3Cu + 8HNO_3 \text{ (разб.)} \rightarrow 2NO \uparrow + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[t, \text{кат.}]{} 4NO + 6H_2O$	Газ без цвета и запаха, малорастворим в воде, ядовит	Несолеобразующий оксид. Важное свойство — легко реагирует с O_2 : $2NO + O_2 = 2NO_2$ С водой NO не взаимодействует
N_2O_3 , оксид азота (III)	$NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3$ $2HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$	Тёмно-синяя жидкость, $t_{\text{кип}} = 4^\circ C$, растворим в воде	Кислотный оксид, проявляет все свойства кислотных оксидов: $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$ $N_2O_3 \xrightarrow{t} NO_2 + NO$

NO_2 , оксид азота (IV)	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow 2\text{NO}_2 +$ $+ \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{PbO}$ $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{h\nu} 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	Газ бурого цвета с характерным неприятным запахом, хорошо растворим в воде, ядовит, при низких тем- пературах само- произвольно превращается в бесцветный димер – N_2O_4	Кислотный оксид $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (легко димеризуется) Реакция диспропорционирования: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{на холоду}} \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $4\text{NO}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{NaNO}_3 +$ $+ 2\text{H}_2\text{O}$
N_2O_5 , оксид азота (V)	$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$ $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$	Твёрдое веществ- во в виде белых кристаллов, нестойчивое и летучее, рас- творимое в воде	Кислотный оксид $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$

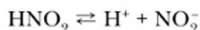
Оксиды азота — первичные загрязнители атмосферы. Они попадают в атмосферу при сгорании различных видов топлива в двигателях автомобилей, на электростанциях и в производстве. Соединяясь в воздухе с парами воды, оксиды азота образуют смесь азотной и азотистой кислот, выпадающих на почву в виде **кислотных дождей**. Также оксиды азота способствуют образованию в атмосфере **фотохимического смога**.

Азотистая кислота и её соли — нитриты

Азотистая кислота HNO_2 существует только в разбавленных водных растворах. При нагревании она разлагается:



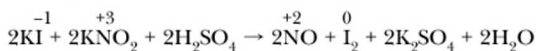
Азотистая кислота — слабый электролит ($K_d = 4,0 \cdot 10^{-4}$):



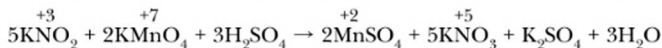
HNO_2 взаимодействует с активными металлами, их оксидами и гидроксидами.

Соли азотистой кислоты — **нитриты**. Это бесцветные кристаллические вещества, ядовитые, хорошо растворимые в воде (кроме нитрита серебра). Азотистая кислота и нитриты обладают **окислительно-восстановительной двойственностью**.

- Нитриты — **окислители** в реакциях с сильными восстановителями:



- Нитриты — **восстановители** в реакциях с сильными окислителями:



Проблема. В чём причина двойственного поведения азотистой кислоты и нитритов в окислительно-восстановительных реакциях?

Нитриты — высокотоксичные соединения, губительно действующие на здоровье человека.

Нитриты, попадая в организм человека, превращают гемоглобин (Hb) в метгемоглобин (MetHb), окисляя катионы железа Fe^{2+} до Fe^{3+} , а сами восстанавливаются до монооксида азота:



Монооксид азота взаимодействует с гемоглобином, образуя устойчивый комплекс с гемоглобином — **нитрозогемоглобин** (HbNO). Метгемоглобин

и нитрозогемоглобин не способны переносить кислород. Это приводит к кислородному голоданию тканей, что опасно для жизни. Кроме того, присутствие нитрозогемоглобина и метгемоглобина усиливает свободнорадикальное окисление. В желудке нитриты образуют азотистую кислоту, которая, взаимодействуя с продуктами метаболизма, образует **нитрозоамины** ($R_2N-N=O$). Нитрозоамины — сильные канцерогены (вещества, способствующие образованию раковых клеток).

Азотная кислота и её соли — нитраты



Повторите по учебнику химии для 9 класса материал о строении и свойствах азотной кислоты.

Физические и химические свойства. Азотная кислота HNO_3 — бесцветная, летучая, неустойчивая, едкая жидкость с температурой кипения $+86^\circ C$ и температурой замерзания $-42^\circ C$. Она является сильной кислотой и хорошим окислителем. В водном растворе азотная кислота — сильный электролит и окислитель. Она, как и другие кислоты, реагирует с оксидами металлов, основаниями, солями более слабых кислот. Однако её реакции с металлами отличаются от воздействий на металлы других кислот.

Взаимодействие азотной кислоты с металлами. Как разбавленная, так и концентрированная азотная кислота является окислителем благодаря наличию в ней атома азота в степени окисления $+5$. Азотная кислота взаимодействует *практически со всеми металлами* (за исключением драгоценных). Как видно из таблицы 49, состав продуктов реакции с металлами зависит от концентрации азотной кислоты.

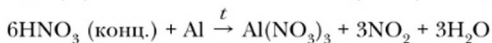
Таблица 49. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Азотная кислота	Ряд активности металлов		
	K, Ca, Na, Mg, Zn...	Sn, Pb, (H), Cu, Ag	Au, Pt
Концентрированная	Преобладающий продукт N ₂ O	Преобладающий продукт NO ₂	Не взаимодействуют
	Al, Fe, Co, Ni, Cr Без нагревания не взаимодействуют		
Разбавленная	Преобладающий продукт NH ₃ (NH ₄ NO ₃)	Преобладающий продукт NO	Не взаимодействуют

Концентрированная HNO_3 ($w > 60\%$) при реакции с наиболее активными металлами восстанавливается до N_2O , с менее активными металлами и неметаллами — до NO_2 .

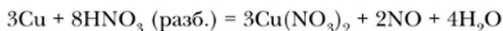
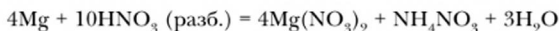
Задание. Запишите уравнения реакций взаимодействия азотной кислоты (разбавленной и концентрированной) с металлами разной активности.

В обычных условиях с концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют Al, Cr и Fe вследствие их **пассивирования** (кислота образует на их поверхности защитный слой оксида, который делает эти металлы пассивными к дальнейшему воздействию). Однако эти металлы вступают в реакцию с концентрированной азотной кислотой при нагревании, например:



Драгоценные металлы — Au, Pt, Ir — не взаимодействуют с азотной кислотой вследствие очень слабых восстановительных свойств этих металлов.

Разбавленная HNO_3 ($w < 60\%$) при взаимодействии с активными металлами (стоят в ряду напряжений левее Al) восстанавливается до NH_4NO_3 , N_2 , N_2O или NO , а с менее активными металлами — до NO :



В действительности реакции азотной кислоты с металлами представляют собой более сложные процессы. В водном растворе азотной кислоты присутствуют два вида ионов-окислителей: NO_3^- и H^+ (H_3O^+). Реакции с металлами идут преимущественно за счёт иона NO_3^- как более сильного окислителя. Кальций и магний реагируют с очень разбавленной азотной кислотой, выделяя из неё водород.

Азотная кислота способна окислять некоторые катионы и анионы, обладающие восстановительной активностью. Например, она окисляет иодид-ионы до свободного иода, а ионы Fe^{2+} — до Fe^{3+} . Сероводород и другие неорганические ковалентные соединения так же окисляются азотной кислотой.

Задание. Запишите уравнения реакций концентрированной азотной кислоты: а) с иодидом калия; б) с хлоридом железа (II); в) с сероводородом.

Азотная кислота широко применяется в качестве *нитрующего реагента* в органической химии. С этой целью используют смесь концентрированных азотной и серной кислот. Азотная кислота взаимодействует со многими органическими соединениями (бензолом, спиртами, фенолом и др.).

Задание. Вспомните, как осуществляются реакции нитрования бензола и фенола, и напишите соответствующие уравнения реакций. Какие ещё органические вещества взаимодействуют с азотной кислотой? Назовите их.

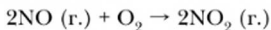
Получение и применение. Получение азотной кислоты в промышленности основано на использовании в качестве сырья аммиака и протекает в три стадии.

Рассмотрим основные этапы производства азотной кислоты.

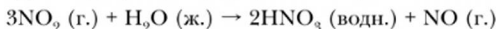
- **Окисление аммиака.** Смесь аммиака с воздухом пропускают над поверхностью платино-родиевого катализатора, нагретого до 900 °С:



- **Окисление NO до NO₂.** Газы, полученные на первой стадии, охлаждаются и смешиваются с воздухом, что ведёт к окислению оксида азота (II) до оксида азота (IV):



- **Гидратация NO₂.** Оксид азота (IV), полученный на второй стадии, растворяют в воде: его направляют в поглотительную башню, пропуская навстречу струям воды (по принципу противотока):



Получаемая на этой стадии HNO₃ имеет концентрацию около 50 %. Путём её дальнейшей перегонки получают 68%-й раствор. Большая часть получаемой кислоты (около 80 %) идёт на производство ценнейшего удобрения — нитрата аммония, для чего кислоту нейтрализуют избытком водного раствора аммиака.

В лаборатории получение азотной кислоты основано на вытеснении её из нитратов серной кислотой:



HNO₃ применяется в производстве пластмасс, лекарственных препаратов, азотных удобрений и взрывчатых веществ (нитроглицерина, тринитротолуола, нитроцеллюлозы).

Физические и химические свойства нитратов. Нитраты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сильные электролиты.

Задание. Рассмотрите образцы нитратов и сопоставьте их формулы с таблицей растворимости. Какие выводы можно сделать об их растворении в воде? В какие химические реакции вступают нитраты?

Особенностью химических свойств нитратов является их *разложение при нагревании*. Этот процесс является окислительно-восстановительным. В результате термического разложения нитратов, образованных металлами разной активности, образуются различные продукты.

При разложении щелочных и щёлочноземельных металлов образуются нитриты и кислород.

При разложении металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений металлов от магния до меди включительно, образуются оксиды металлов, диоксид азота и кислород.

При разложении нитратов металлов, расположенных в ряду напряжений после меди образуются диоксид азота и кислород, а также происходит восстановление этих металлов. Эти процессы отражены на схеме (рис. 50).

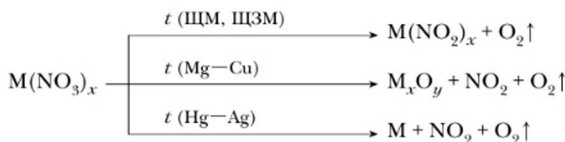
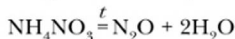


Рис. 50. Схема термического разложения нитратов

Нитрат аммония разлагается без твёрдого остатка:



Задание. Составьте уравнения реакций термического разложения:
а) нитрата натрия; б) нитрата меди (II); в) нитрата серебра. Укажите в этих уравнениях окислитель и восстановитель.

Применение нитратов. Нитраты аммония, калия, кальция, натрия входят в состав удобрений. Мировое производство азотных удобрений составляет более 54 млн тонн в год. Нитраты бария и стронция используют в пиротехнике для получения цветных огней. Нитраты алюминия, железа и хрома используют в текстильной промышленности как протравы при крашении тканей. Нитраты ртути, серебра и висмута применяют в медицинских целях.

Основные понятия

Оксиды азота • Азотистая кислота • Нитриты • Азотная кислота • Нитраты

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте общую характеристику оксидов азота.
- 2. Укажите степень окисления и валентность азота в следующих соединениях: N_2O , HNO_2 , NO_2 , NH_4NO_3 , NH_4NO_2 . Каков механизм образования химических связей в этих веществах? Напишите графические формулы этих соединений.
- 3. Расставьте коэффициенты и укажите окислитель и восстановитель в следующих уравнениях реакций:
- а) $\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4. Напишите в молекулярном виде и (если это возможно) в сокращённом ионном виде уравнения следующих реакций и укажите условия их протекания:
- а) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
- б) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t}$
- в) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- г) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t}$
- д) $2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
- е) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
- 5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (укажите условия и закономерности протекания реакций):
- $$\text{N}^0 \rightarrow \text{N}^{-3} \rightarrow \text{N}^{+2} \rightarrow \text{N}^{+4} \rightarrow \text{N}^{+5}$$
- 6. Через 36,7 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 20 % ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) пропустили газ, полученный при взаимодействии 10 г меди с 50 мл раствора HNO_3 с массовой долей 81 % ($\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$). Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
- 7. В трёх пробирках находятся концентрированные растворы кислот: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Как с помощью одного реактива определить содержимое каждой пробирки?
- ★ 8. Предложите собственные проекты исследования нитритов и нитратов, их химических и биологических свойств, а также способы обнаружения этих веществ в почве и некоторых продуктах питания. Представьте проекты в виде электронной презентации.



Повторите материал о фосфоре и его соединениях из учебника химии 9 класса. Опишите положение фосфора в периодической системе, а также строение его атома.

Что вам известно об аллотропии фосфора?

Фосфор — химический элемент

Фосфор — это элемент VA-группы, неметалл, входящий в семейство *p*-элементов, ближайший аналог азота. Электронная конфигурация валентного слоя атома фосфора $3s^23p^3$. Возможные степени окисления фосфора: +5 (P_2O_5 , HPO_3 , H_3PO_4 , Na_3PO_4), +3 (P_2O_3 , H_3PO_3 , Na_2HPO_3), +1 (H_3PO_2 , NaH_2PO_2), 0 (P_4 , P(красный)), -3 (PH_3 , Ca_3P_2). Наиболее устойчивы соединения фосфора со степенью окисления +5.

Относительная электроотрицательность фосфора значительно ниже, чем у галогенов, кислорода, азота, поэтому неметаллические свойства у фосфора выражены слабее, чем у этих элементов, и восстановительная активность преобладает над окислительной.

Фосфор — достаточно распространённый на Земле элемент, но в свободном состоянии в природе не встречается. Он входит в состав *фосфоритов* и *апатитов*, содержащих соединения $Ca_3(PO_4)_2$. Главным источником получения фосфора служат апатиты, залежи которых находятся в западной части США (Флорида), в Северной Африке, в России (Кольский полуостров) и других частях света. Фосфор — это *органогенный элемент*, и он входит в состав всех живых организмов, а фосфат-ион — важнейший компонент нуклеиновых кислот.

Фосфор — простое вещество

Как простое вещество фосфор представлен несколькими устойчивыми при нормальных условиях аллотропными модификациями: белым, красным и чёрным фосфором (табл. 50) и др. Все возможные аллотропные модификации фосфора пока до конца не изучены.

Проблема. К какому типу реакций можно отнести превращения аллотропных модификаций фосфора? Приведите ваши гипотезы.

Задание. Приведите примеры известных вам аллотропных модификаций других элементов-неметаллов. Докажите на примерах, что способность неметаллов образовывать различные аллотропные модификации обеспечивает разнообразие их физических свойств.

Таблица 50. Особенности аллотропных модификаций фосфора

Аллотропные модификации	Кристаллическая решётка	Физические свойства	Получение
Белый фосфор	Молекулярная	В чистом виде — бесцветный, прозрачный, твёрдый, ядовитый, $\rho = 820 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$. В обычных условиях легко испаряется, нерастворим в воде, растворяется в органических растворителях, светится в темноте	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} \xrightarrow{t} 2\text{P} + 5\text{CO} + 3\text{CaSiO}_3$
Красный фосфор	Атомная	Порошок красно-бурого цвета, $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$, не светится в темноте, не ядовит, не растворяется в воде и сероуглероде, возгоняется при сильном нагревании и, охлаждаясь, превращается в белый фосфор	Длительное нагревание белого фосфора без доступа воздуха при 300°C : $\text{P}(\text{белый}) \xrightarrow{t} \text{P}(\text{красный})$
Чёрный фосфор	Атомная	Похож на графит, жирный на ощупь, электро- и теплопроводный, $t_{\text{пл}} = 100^\circ\text{C}$, нерастворимый в воде, негорючий	Длительное нагревание белого фосфора без доступа воздуха при 200°C под очень высоким давлением: $\text{P}(\text{белый}) \xrightarrow{t, p} \text{P}(\text{чёрный})$

В отличие от молекулярного азота фосфор *химически активен*. Он участвует в окислительно-восстановительных реакциях и как восстановитель, и как окислитель (табл. 51).



Почему фосфору присущи окислительно-восстановительные реакции?

Таблица 51. Химические свойства фосфора

Реагенты	Уравнения реакций	Примечание
Неметаллы	$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ $4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$ $2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5$ $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$	<i>Фосфор — восстановитель.</i> При недостатке окислителя образуются соединения со степенью окисления фосфора +3
Концентрированная серная и азотная кислоты, хлорат калия	$P + 5HNO_3 \text{ (конц.)} = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$ $2P + 5H_2SO_4 \text{ (конц.)} = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$ $6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl$	<i>Фосфор — восстановитель.</i> С другими кислотами не взаимодействует
Щёлочи	$4P + 3KOH + 3H_2O \xrightarrow{t} PH_3 \uparrow + 3KH_2PO_2$	Реакция диспропорционирования
Металлы (почти все)	$2P + 3Ca = Ca_3P_2$	<i>Фосфор — окислитель</i>

Фосфор как восстановитель реагирует со многими металлами, неметаллами и кислотами-окислителями. При нагревании белый и красный фосфор вступают в окислительно-восстановительные реакции диспропорционирования с водой и щёлочью. Фосфор как окислитель взаимодействует с некоторыми более электроположительными неметаллами, например с мышьяком и кремнием. Непосредственно с водородом фосфор не взаимодействует. Химические свойства фосфора во многом определяются его аллотропной модификацией.

Применение. Основная часть производимого в мире фосфора идёт на получение фосфорных ангидрида, кислоты и удобрений. Он применяется в изготовлении сплавов, в органическом синтезе. Красный фосфор используется для производства спичек (рис. 51).



Рис. 51. Спички

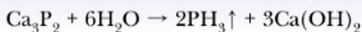
Первые спички были изобретены в начале XIX в. Современные спички появились в Швеции в 1855 г. Спичечная головка состоит из бертолетовой соли (46,5 %), серы, примесей сульфидов металлов, молотого стекла и клея. Шкурка спичечного коробка намазана смесью красного фосфора (30,8 %), молотого стекла и других примесей.

Водородные соединения фосфора

Фосфин, или *гидрид фосфора* PH_3 , — водородное соединение со степенью окисления фосфора –3. Фосфин представляет собой бесцветный газ с чесночным запахом, малорастворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях. Фосфин очень ядовит, его использовали в Первую мировую войну в качестве боевого отравляющего вещества.

Проблема. Как объяснить, что жидкий фосфин, имея более высокое значение относительной молекулярной массы, чем у аммиака, отличается более низкой температурой кипения?

В отличие от аммиака, синтез которого возможен непосредственно из азота воздуха и водорода, фосфин получают косвенным путём, например:

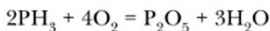
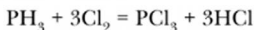


По химическим свойствам фосфин напоминает аммиак, проявляя, как и он, основные свойства, но менее выраженные.

Фосфин способен к *реакции присоединения* только при взаимодействии с сильными кислотами (HClO_4 , HCl , HI):



Однако свойства фосфина как *восстановителя* выражены сильнее, чем у аммиака:



При реакциях фосфина с кислотами образуются соли, содержащие **катион фосфония** (PH_4^+). В воде соли фосфония полностью гидролизуются.

Другим водородным соединением является **дифосфин** (P_2H_4), в котором степень окисления атома фосфора составляет –2. Дифосфин — это легко самовозгорающееся вещество.

Другими широко распространёнными и имеющими большое практическое значение соединениями фосфора, в которых он проявляет отрицатель-

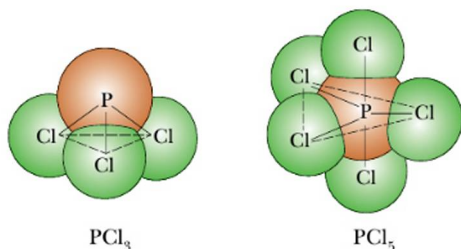


Рис. 52. Масштабные модели молекул трихлорида и пентахлорида фосфора

ную степень окисления, являются **галогениды**. Фосфор образует целый ряд соединений с галогенами: PF_3 , PF_5 , PBr_3 , PI_3 , PBr_5 . Преимущественно это три- и пентагалогениды: PCl_3 , PCl_5 (рис. 52).

Полярность связей в молекулах галогенидов фосфора уменьшается в ряду $\text{P-F} \rightarrow \text{P-Cl} \rightarrow \text{P-Br} \rightarrow \text{P-I}$

Это согласуется с их значениями электроотрицательности. Галогениды фосфора легко гидролизуются при взаимодействии с водой. Поэтому большинство их дымит на воздухе, реагируя с парами воды. В избытке воды реакции гидролиза приводят к образованию соответствующей кислородсодержащей кислоты и галогеноводорода:



Кислородные соединения фосфора

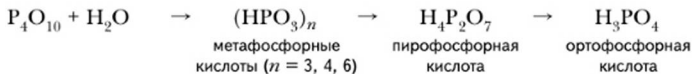
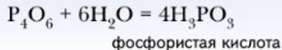
Важнейшими кислородными соединениями фосфора являются его оксиды и соответствующие им кислоты. В них фосфор имеет степени окисления +3 (P_2O_3) и +5 (P_2O_5). Фосфор образует ряд оксокислот: H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{HPO}_3)_n$.

Оксид фосфора (V) P_2O_5 (димер — P_4O_{10}) является ангидридом ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Оксид фосфора(V) имеет большое сродство к воде и поэтому широко используется как обезвоживающее средство, способное удалять даже химически связанную воду.

Оксид фосфора (III) P_2O_3 (димер — P_4O_6) является ангидридом двухосновной фосфористой кислоты H_3PO_3 .

Оксиды фосфора — типичные кислотные оксиды. Их химические свойства являются общими для кислотных оксидов, например они легко взаимодействуют с водой, образуя соответствующие кислоты.

Гидратация оксидов фосфора протекает в несколько стадий с образованием полимерных фосфорных кислот:

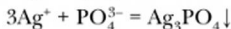


Задание. Запишите уравнения реакций, подтверждающих кислотные свойства P_2O_5 , и укажите их типы.

Важнейшей из оксокислот фосфора является **ортофосфорная кислота** (H_3PO_4) — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде и являющееся электролитом средней силы. В отличие от азотной кислоты эта кислота не является окислителем.

Задание. Приведите примеры реакций, характеризующих химические свойства ортофосфорной кислоты, и запишите соответствующие уравнения в ионной форме.

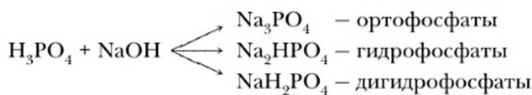
В реакциях с металлами, основными оксидами, основаниями и солями ортофосфорная кислота образует соли — **фосфаты**. Качественной реакцией на фосфат-анион является взаимодействие с нитратом серебра AgNO_3 . Образуется осадок жёлтого цвета:



Оксокислоты фосфора — H_3PO_2 (фосфорноватистая), H_3PO_3 (фосфористая) и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пиродифосфорная кислота) — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Их водные растворы являются электролитами средней силы. Полиметафосфорные кислоты — $(\text{HPO}_3)_n$ — имеют вид стекловидной белой массы. Их также относят к кислотам средней силы. Соединения фосфора, в которых его атом находится в промежуточной степени окисления, участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Так, P_4O_6 , фосфористая кислота, H_3PO_3 и её соли — **фосфиты** — сильные восстановители. На воздухе они медленно окисляются, переходя в ортофосфорную кислоту H_3PO_4 и её производные.

Соли ортофосфорной кислоты — ортофосфаты

Ортофосфорная кислота, являясь трёхосновной, образует три ряда солей:



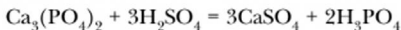
Большинство *средних солей* (ортофосфатов) ортофосфорной кислоты нерастворимы в воде, кроме фосфатов щелочных металлов и аммония (см. таблицу растворимости). Многие *кислые соли* (гидро- и дигидрофосфаты) фосфорной кислоты хорошо растворяются в воде и гидролизуются.

Задание. Запишите уравнения гидролиза растворимых солей ортофосфорной кислоты. Укажите характер среды в растворе.

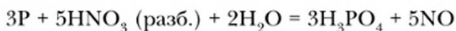
Для фосфатов, в отличие от нитратов, не характерны окислительные свойства, несмотря на то что фосфор находится в высшей степени окисления. Этому способствует симметричная тетраэдрическая структура иона PO_4^{3-} .

Применение и получение ортофосфорной кислоты и фосфатов. Ортофосфорная кислота и её соли находят широкое применение в производстве синтетических моющих средств и удобрений.

В промышленности ортофосфорную кислоту получают при обработке природных фосфатов серной кислотой:



В лаборатории ортофосфорную кислоту получают путём окисления фосфора разбавленной азотной кислотой:

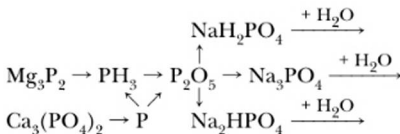


Основные понятия

Фосфор • Фосфин • Оксиды фосфора • Фосфорные кислоты • Ортофосфаты

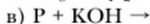
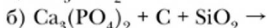
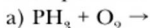
Вопросы и задания

- ▲ 1. Определите степень окисления фосфора в соединениях: PH_3 ; P_2O_5 ; P_2S_3 ; Ca_3P_2 ; PH_4I ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; P_2O_3 .
- 2. Какие из нижеперечисленных веществ в водном растворе будут вызывать изменение окраски фенолфталеина: фосфат калия, хлорид натрия, дигидрофосфат натрия, нитрит натрия, гидрофосфат натрия, фосфат кальция? Напишите ионные и молекулярные уравнения процессов, протекающих в водных растворах солей.
- 3. Напишите уравнения реакций в молекулярном и (где возможно) ионном виде, которые отражают следующие превращения:



Назовите вещества, укажите типы реакций.

4. Закончите уравнения и подберите коэффициенты методом электронного баланса:



5. Фосфор, выделенный из фосфата кальция массой 31 г, окислен в атмосфере кислорода. Полученное вещество растворили в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие вещества и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

6. Предложите проект сравнительного исследования строения и свойств фосфина и аммиака. Объясните причины их сходства и различий. Представьте результаты в виде презентации.

7. Используя разные источники информации, в том числе Интернет, подготовьте сообщение о современных технологических схемах переработки апатитов в фосфорные удобрения.

Практическая работа

3

Распознавание азотных, калийных и фосфорных удобрений

Цель работы: ознакомиться с минеральными удобрениями и освоить способы их распознавания.

Ход работы

1. Рассмотрите выданные вам склянки с образцами удобрений и опишите внешний вид образцов.

2. Исследуйте сравнительную растворимость выданных вам образцов азотных, калийных и фосфорных удобрений. Для этого насыпьте в каждую из пробирок по $\frac{1}{4}$ ложечки удобрений, прилейте дистиллированной воды и перемешайте стеклянной палочкой. Опишите свои наблюдения.

3. Возьмите керамическую плитку, поставьте на неё спиртовку и зажгите. Внесите на кончике шпателя в пламя спиртовки небольшое количество каж-

дого из удобрений. Что вы наблюдаете? Результаты наблюдений занесите в таблицу.

Характеристики образцов удобрений

Название, состав	Внешний вид	Растворимость в воде	Окрашивание пламени	Выводы

4. Экспериментальная задача. В пробирках с номерами находятся образцы нитрата калия, аммиачной селитры и суперфосфата. Идентифицируйте вещества (алгоритм и таблица для распознавания минеральных удобрений помещены в учебнике химии для 9 класса).

Составьте отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите: номер пробирки, внешний вид удобрения, его растворимость в воде, последовательность ваших действий, уравнения реакций и наблюдения.

Запишите результаты проделанного эксперимента.

§ 39

Общая характеристика элементов IVA-группы. Особая роль углерода и кремния в живой и неживой природе



Какие элементы составляют IVA-группу?

Какова конфигурация внешнего электронного слоя в атомах элементов данной подгруппы, находящихся в основном и в возбуждённом состоянии?

Каковы валентные возможности и характерные степени окисления элементов IVA-группы? Приведите примеры.

Каков характер оксидов и гидроксидов элементов IVA-группы?

Какие водородные соединения образуют элементы IVA-группы?

Обобщим и систематизируем знания об элементах IV группы периодической системы. Химические элементы IV группы подразделяются на две подгруппы: IVA-группу, куда входят *p*-элементы, и IVB-группу, куда входят *p*- и *d*-элементы. IVA-группу образуют элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец (табл. 52).

Как и в других главных подгруппах, в IVA-группе с возрастанием порядкового номера элемента увеличиваются размеры атомов, ослабевают неметаллические и усиливаются металлические свойства. Углерод и кремний являются неметаллами, а германий, олово и свинец — металлами.

Таблица 52 . Сравнительная характеристика *p*-элементов IVA-группы

Характеристика	Химические элементы				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Энергия ионизации, кДж/моль	1086,2	786,5	762,1	708,6	715,5
Сродство атомов к электрону, эВ	1,27	1,84	1,74	—	—
Относительная электроотрицательность	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Радиус иона, $\frac{X^{2+}}{X^{4+}}$ нм	—	$\frac{—}{0,139}$	$\frac{0,065}{0,044}$	$\frac{0,102}{0,067}$	$\frac{0,126}{0,076}$
Степени окисления	-4, +2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4
Содержание в организме человека, % массы	21,15	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$	—
Содержание в земной коре, % массы	0,35	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Поскольку в атомах элементов IVA-группы электронная конфигурация внешнего электронного слоя — $ns^2 np^2$, элементы в основном состоянии проявляют валентность II. При возбуждении атомов один *s*-электрон переходит на *p*-подуровень и все четыре электрона внешнего уровня — $ns^1 np^3$ — становятся неспаренными: максимальная валентность элементов IVA-группы — IV.



Неметаллы углерод и кремний в различных соединениях проявляют как положительные, так и отрицательные степени окисления.

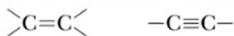
Задание. Определите степени окисления углерода и кремния в следующих соединениях: C_2F_2 , CO , SiO , C_2F_6 , CO_2 , SiO_2 , SiH_4 , CaC_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , Mg_2Si .

Проблема. Степени окисления углерода находятся в интервале от -4 до $+4$. Чем объяснить такое разнообразие его степеней окисления, особенно ярко проявляющихся в органических веществах, формулы которых приведены ниже?

$\overset{-4}{\text{CH}_4}$	$\overset{-3}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{-3}{\text{CH}_3}$	$\overset{-2}{\text{H}_2\text{C}}=\overset{-2}{\text{CH}_2}$	$\overset{-1}{\text{HC}}\equiv\overset{-1}{\text{CH}}$
$\text{H}-\overset{0}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	$\overset{-3}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{+1}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	$\overset{-3}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{+3}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	$\text{H}-\overset{+2}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$

Германий, олово и свинец во всех соединениях проявляют только положительные степени окисления. В ряду от углерода до свинца повышается устойчивость степени окисления $+2$ по сравнению со степенью окисления $+4$. Так, если для германия наиболее характерна степень окисления $+4$ (подобно углероду и кремнию), то для свинца — $+2$. В соединениях олова возможности проявления той или иной степени окисления приблизительно равны, хотя соединения олова (IV) более устойчивы.

Характерной чертой углерода является его способность к образованию цепей — *катенации*. Атомы, соединяясь друг с другом прочными ковалентными связями, образуют линейные, разветвлённые, циклические цепи (аналогичные цепи кремния не так устойчивы). Кроме одинарных связей, между атомами углерода образуются двойные и тройные связи:



Благодаря этой уникальной способности атомов углерода образуется огромное количество разнообразных органических соединений, в том числе обладающими сложными структурами ферментов и биополимеров.

Элементы подгруппы углерода образуют летучие водородные соединения состава XH_4 : метан CH_4 является устойчивым, силан SiH_4 малоустойчив и самовоспламеняется на воздухе. Ещё менее устойчивы гидриды германия, олова и свинца. Атомы элементов IVA-группы образуют оксиды типа XO и XO_2 и соответствующие гидроксиды разнообразного характера. Их свойства представлены в таблице 53.

Таблица 53. Оксиды и гидроксиды элементов IVA-группы

C	Si	Ge	Sn	Pb
CO несолеобразующий оксид	SiO несолеобразующий оксид	GeO амфотерный оксид	SnO амфотерный оксид с преобладанием основных свойств	PbO амфотерный оксид с преобладанием основных свойств
CO ₂ кислотный оксид	SiO ₂ кислотный оксид	GeO ₂ амфотерный оксид	SnO ₂ амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств	PbO ₂ амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств
H ₂ CO ₃ слабая нестойкая кислота	H ₂ SiO ₂ (SiO ₂ · H ₂ O) слабая кислота, имеющая полимерную структуру	Ge(OH) ₄ амфотерный гидроксид с преобладанием кислотных свойств	Sn(OH) ₄ амфотерный гидроксид с преобладанием кислотных свойств	Не существует

Углерод, являясь обязательным элементом любого органического соединения, весьма распространён в биосфере. Его содержание составляет 0,1 % по массе. В атмосфере и гидросфере он находится в виде диоксида углерода, а в земной коре в виде карбонатов, горючих ископаемых и др. Кремний — один из самых распространённых элементов земной коры: на долю свободного диоксида кремния SiO₂ приходится приблизительно 12 % массы земной коры, на долю кремния и кислорода в составе горных пород — около 43 %. Таким образом, земная кора более чем наполовину состоит из элементов кремния и кислорода.

Германий — рассеянный элемент, образование рудных скоплений для него не характерно. В основном он сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Основной минерал олова — касситерит, или оловянный камень (SnO₂), свинца — галенит, или свинцовый блеск (PbS). Свинец как конечный продукт радиоактивного распада U и Th содержится в урановых и ториевых минералах.

Германий имеет серовато-белый, олово — серебристо-белый, свинец — синевато-белый цвет. Характеристика простых веществ, образованных углеро-

дом и кремнием, изложена в последующих параграфах. Твёрдость и хрупкость металлов в ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ заметно уменьшается: германий твёрд и хрупок, свинец царапается ногтем и прокатывается в листы, олово занимает промежуточное положение. Электрическая проводимость германия составляет тысячную долю от электрической проводимости ртути, у олова она в 8 раз больше, чем у ртути, а у свинца — в 5 раз больше. Плотность рассматриваемых металлов возрастает от германия к свинцу.

Олово в свободном виде известно в трёх аллотропных модификациях (аналогия с углеродом). Кроме обыкновенного белого олова (β -модификация, $\rho = 7,3 \text{ г/см}^3$), существует серое олово (α -модификация, $\rho = 6,75 \text{ г/см}^3$). Серое олово устойчиво при температурах ниже $13,2^\circ\text{C}$, а белое — при температурах выше $13,2^\circ\text{C}$. При охлаждении ниже $13,2^\circ\text{C}$ белое олово превращается в серое. При нагревании выше $13,2^\circ\text{C}$ серое олово снова превращается в белое. Если нагреть белое олово выше 161°C , образуется γ -форма (третья модификация олова).

Ни одна из групп периодической системы не сравнится по значимости своих элементов с IV группой: углерод — основа живой природы; кремний — основа неживой природы; германий — основа полупроводниковых материалов; титан — основа уникальных конструкционных материалов.

Основные понятия

Элементы IVA-группы • Оксиды • Гидроксиды

Вопросы и задания

1. Какова закономерность в изменениях радиусов атомов, значений энергии ионизации, электроотрицательности у элементов IVA-группы?
2. Составьте электронные и графические формулы атомов углерода и кремния, укажите характерные степени окисления, объясните валентные возможности. Приведите примеры соответствующих соединений.
3. В какую сторону сместится равновесие в системе:
$$2\text{C (тв.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} \rightleftharpoons 2\text{CO (г.)} \quad \Delta H < 0$$
 - а) при повышении температуры;
 - б) при уменьшении концентрации оксида углерода (II);
 - в) при увеличении концентрации кислорода?
4. Проведите сравнительный анализ свойств элементов подгрупп углерода и азота и соединений этих элементов. Результат работы оформите в виде таблицы в электронном виде.



Повторите материал об углероде из учебника химии для 9 класса. Дайте характеристику углерода как элемента. Чем различаются графит и алмаз? Как доказать, что графит и алмаз — это аллотропные модификации одного элемента?

Углерод образует несколько простых веществ, которые являются его *аллотропными модификациями*. Это — алмаз и графит, карбин и фуллерен (рис. 53). Уголь и сажу можно рассматривать как аморфные разновидности графита.

Причина различий физических свойств графита и алмаза обусловлена различным строением кристаллической решётки.

В кристалле **алмаза** каждый атом углерода (исключая те, которые находятся на поверхности кристалла) образует четыре равноценные прочные σ -связи с соседними атомами углерода (см. рис. 53, *а*). Эти связи направлены от центра к вершинам тетраэдра (как в молекуле метана), что соответствует sp^3 -гибридному состоянию углеродного атома. Таким образом, в кристалле алмаза каждый атом углерода окружён четырьмя такими же атомами, располагающимися в вершинах тетраэдров. Симметричность и прочность C—C связей в кристалле алмаза обуславливает исключительную прочность и отсутствие электрической проводимости. Алмаз обладает самой высокой твёрдостью среди природных минералов, но в то же время он хрупок — может разбиться на осколки от удара молотка.

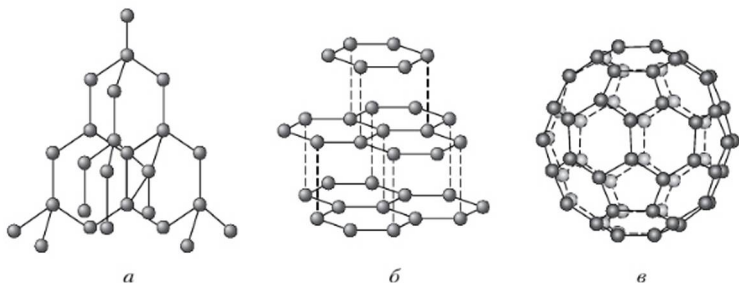


Рис. 53. Структура кристаллов углерода: *а* — алмаза; *б* — графита; *в* — фуллерена (межмолекулярные связи показаны пунктиром)

В кристалле **графита** каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует с соседними атомами углерода три прочные равноценные σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° . В результате образуется слой, состоящий из плоских шестичленных колец (см. рис. 53, б). Каждый атом углерода имеет один неспаренный электрон на негибридизованной p -орбитали, перпендикулярной плоскости сетки. Эти электроны образуют общую систему π -связей.

Слои расположены один относительно другого таким образом, что атом углерода одного слоя находится над центром шестиугольника другого слоя. Соединение слоёв осуществляется за счёт относительно слабых межмолекулярных сил. Длина связи C—C внутри слоя составляет 0,142 нм, расстояние между слоями — 0,335 нм, то есть в 2,5 раза больше, и связи между слоями менее прочные, чем связи атомов внутри слоя. Это обуславливает свойства графита: он мягок, имеет тёмно-серый цвет и металлический блеск, электропроводен и химически более активен, чем алмаз. При трении графит легко расслаивается на отдельные чешуйки (это свойство используется при изготовлении карандашей).

Карбин — аллотропная модификация углерода, в которой атомы углерода находятся в состоянии sp -гибридизации и образуют линейные цепи такого строения: $-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$ (α -карбин, полиин) и $=C=C=C=C=C=C=$ (β -карбин, полиен). Расстояние между отдельными цепями меньше, чем между слоями графита, за счёт более сильного межмолекулярного взаимодействия. Карбин представляет собой чёрный порошок, являясь полупроводником. Химически он более активен, чем графит. Карбин синтезирован в начале 60-х гг. XX в., позже был обнаружен в некоторых метеоритах.

Фуллерен — аллотропная модификация углерода, образованная молекулами C_{60} , C_{70} или C_{84} . На сферической поверхности молекулы C_{60} (см. рис. 53, в) атомы углерода располагаются в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Все фуллерены представляют собой замкнутые структуры, состоящие из атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Электроны негибридизованных π -связей делокализованы, как в ароматических соединениях. Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу. Сравнительное описание перечисленных модификаций углерода представлено в таблице 54. В природе фуллерены образуются при горении природного газа и разряде молнии. Также они обнаружены в космосе.

Иногда в отдельную аллотропную модификацию выделяют **аморфный углерод**, представителями которого являются кокс, сажа и древесный уголь. Из древесного угля путём его обработки перегретым паром при высокой температуре получают **активированный уголь**, который обладает высокими адсорбционными свойствами и применяется в противогазах, а также в качестве лекарственного средства при отравлениях, аллергии, скоплении газов в пищеварительном тракте.

Таблица 54. Характеристика аллотропных модификаций углерода

Форма	Строение	Физические свойства	Области применения
Алмаз	Атомы С — в состоянии sp^3 -гибридизации, все связи С—С одинаковые	Бесцветный, прозрачный, очень твёрдый, не проводит электрический ток, термостойчив, $t_{пл} = 3500^\circ\text{C}$, сильно преломляет свет	Обработка твёрдых материалов, резка стекла, буровые работы, ювелирное дело
Графит	Атомы С — в состоянии sp^2 -гибридизации, образуют три равноценные связи С—С в плоском слое шестиугольника. Негибридизованные p -орбитали участвуют в образовании делокализованной π -связи; углеродные плоские слои соединены слабыми межмолекулярными силами	Тёмно-серый, слоистый, непрозрачный, с металлическим блеском, проводит электрический ток и тепло. Электропроводен за счёт π -связей только в направлении, перпендикулярном слоям атомов, термостойчив, мягок	Изготовление электродов, тиглей для плавки металлов, производство карандашей
Карбин	Атомы С — в состоянии sp -гибридизации, образуют цепи вида $-C\equiv C-C\equiv C-$ и $=C=C=C=C=$	Чёрный, порошкообразный, менее плотный, чем графит, полупроводник	В качестве материала для сверхпрочных волокон и полупроводника
Фуллерен	Синтетическое вещество молекулярного типа, в узлах решётки находятся молекулы C_{60} , C_{70} и др. — замкнутые сферические структуры с sp^2 -гибридизацией орбиталей. Негибридизованные p -орбитали образуют делокализованные π -связи	Кристаллы молекулярного типа; C_{60} возгоняется при 800°C	Плёнка из C_{70} — эффективный катализатор; в перспективе — в фармакологии для создания биологически активных веществ нового поколения; для синтеза ароматических соединений

Очевидно, что структура обуславливает свойства веществ, а свойства — их применение. Аллотропные модификации углерода различаются по реакционной способности. Алмаз и графит довольно инертны, устойчивы к действию кислот и щелочей, что позволяет, например, из графита изготавливать тигли, электроды и т. д. Более высокой реакционной способностью обладают уголь и сажа.

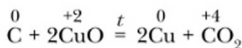
Проблема. Почему углерод может быть и окислителем, и восстановителем в окислительно-восстановительных реакциях?

Для простых веществ, образованных углеродом, характерна *окислительно-восстановительная двойственность*.

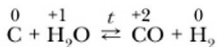
Углерод — восстановитель. По отношению к большинству неметаллов простые вещества углерода выступают в роли *восстановителя*.

При нагревании до 600–700 °С уголь (разновидность графита) *сгорает в кислороде* или на воздухе с образованием оксида углерода (IV), а при температуре выше 1000 °С образуется оксид углерода (II). Углерод реагирует *со фтором* (с другими галогенами непосредственно не реагирует ни уголь, ни любая другая аллотропная модификация углерода). При температуре около 700–800 °С уголь взаимодействует с серой с образованием сероуглерода.

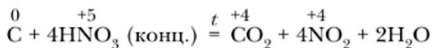
Уголь является хорошим восстановителем и по отношению ко многим *сложным веществам*. С помощью угля можно восстанавливать некоторые металлы из их оксидов при нагревании — карботермия:



Уголь взаимодействует с *водяным паром* при температуре 800–1000 °С (реакция обратима):



При нагревании уголь взаимодействует с концентрированными серной и азотной кислотами:



Задание. Запишите схемы электронного баланса для этих реакций.

Углерод — окислитель. Уголь может выступать и в роли окислителя, обычно по отношению к металлам и водороду. *С водородом* он взаимодействует при высоком давлении (примерно 10 МПа), нагревании и наличии

катализатора. Образуются метан и другие углеводороды. При высоких температурах при реакциях угля с металлами или кремнием образуются их карбиды. Например, CaCl_2 , Al_4C_3 .

Наиважнейший из карбидов — карбид железа FeC (цементит). Он входит в структуру чугуна и стали и придаёт им прочность и износоустойчивость.

Задание. Составьте уравнения реакций, в которых уголь является окислителем.

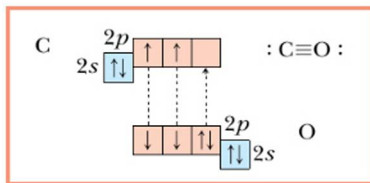
Оксиды углерода



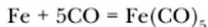
Вспомните, какие оксиды образует углерод и как их можно получить.

Углерод образует два устойчивых оксида — оксид углерода (II) и оксид углерода (IV).

Оксид углерода (II), монооксид углерода, или **угарный газ**, CO — вещество молекулярного строения. При обычных условиях оксид углерода (II) — газ, без цвета и запаха, чуть легче воздуха, плохо растворяется в воде и с ней не взаимодействует, сжижается при $-191,5^\circ\text{C}$, затвердевает при -205°C , очень ядовит. В молекуле CO тройная ковалентная полярная связь. Две общие электронные пары образованы по обменному механизму, одна — по донорно-акцепторному:



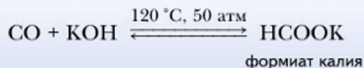
Молекула угарного газа содержит активную неподелённую электронную пару, принадлежащую атому углерода, который может выступать как донор электронов. Именно поэтому оксид углерода (II) при повышенной температуре и под давлением непосредственно соединяется с некоторыми металлами, образуя **карбонилы**, например пентакарбонил железа:



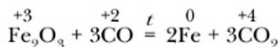
Тройная связь в молекуле CO очень прочная. Энергия связи больше, чем в молекуле N_2 : 1069 кДж/моль в молекуле CO против 946 кДж/моль в молекуле N_2 .

Угарный газ — несолеобразующий оксид, при обычных условиях не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами, но при нагревании под давлени-

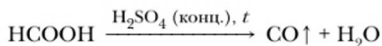
ем реакция со щёлочью становится возможной. Продуктами реакции являются **формиаты** — соли муравьиной кислоты:



Оксид углерода (II) обладает ярко выраженными *восстановительными* свойствами, которые у него в обычных условиях выражены сильнее, чем у водорода. При нагревании CO восстанавливает некоторые металлы из их оксидов (на этой реакции основана выплавка чугуна из железных руд в домене), горит в кислороде и образует с хлором фосген COCl_2 :

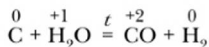


В лаборатории оксид углерода (II) получают нагреванием смеси муравьиной и концентрированной серной кислот. Вторая выступает в роли водоотнимающего (дегидратирующего) агента:



Оксид углерода (II) является составной частью газообразного топлива — генераторного воздушного и водяного газа. *Воздушный газ* получают продуванием воздуха через раскалённый уголь в специальных цилиндрических печах — газогенераторах (рис. 54).

Водяной газ получают путём пропускания водяных паров через раскалённый уголь при температуре 800–1000 °C:



Оксид углерода (II) крайне токсичен. Он связывается с гемоглобином крови, образуя прочный комплекс — карбоксигемоглобин. В такой форме гемоглобин уже не может переносить кислород.

Оксид углерода (II) — один из самых опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Особенно высока его концентрация на городских транспортных магистралях.

Оксид углерода (IV), диоксид углерода, или *углекислый газ*, CO_2 — вещество молекулярного строения.



Почему молекула CO_2 , имеющая двойные ковалентные полярные связи, неполярна?

В обычных условиях оксид углерода (IV) — газ, без цвета и запаха, значительно тяжелее воздуха, растворимый в воде, при его растворении образу-

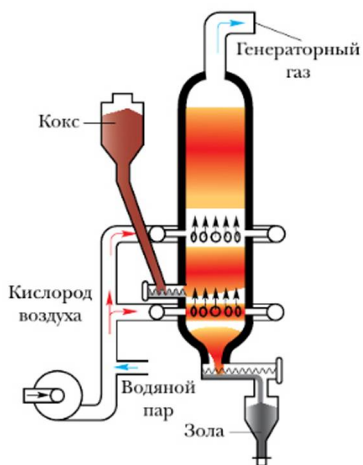
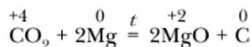


Рис. 54. Заводская установка и схема устройства воздушно-водяного генератора

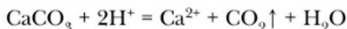
ется слабая угольная кислота. При температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ твёрдый CO_2 возгоняется без плавления.

Задание. Составьте уравнения реакций в ионной форме, подтверждающих кислотные свойства оксида углерода (IV). Вспомните качественную реакцию на углекислый газ.

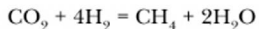
В молекуле оксида углерода (IV) атом углерода находится в высшей степени окисления (+4), следовательно, он может выступать в роли *окислителя*. Однако окислительные свойства для этого соединения не характерны. Например, горящий магний продолжает гореть в углекислом газе:



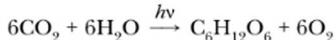
В лаборатории углекислый газ получают взаимодействием карбонатов с сильными кислотами, например кусочки мрамора CaCO_3 обрабатывают соляной кислотой:



Углекислый газ имеет большое значение в круговороте углерода в природе. Анаэробные метанобразующие бактерии восстанавливают углекислый газ до метана молекулярным водородом:



Важнейшей биохимической реакцией с участием углекислого газа является *фотосинтез*:



Угольная кислота

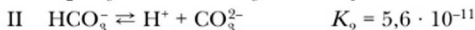
Угольная кислота H_2CO_3 получается при растворении оксида углерода (IV) в воде. При этом её концентрация очень мала, так как кислота распадается на воду и углекислый газ. Несмотря на хорошую растворимость углекислого газа в воде, основная его масса в растворе находится в виде гидратированного оксида и лишь небольшая часть — в форме угольной кислоты.

В молекуле CO_2 кратные связи очень прочны, образование угольной кислоты невыгодно с точки зрения энергетики, так как общая кратность связи понижается. В результате всех взаимодействий в системе устанавливается следующее **равновесие**:



Из всего количества растворённого углекислого газа (при атмосферном давлении) только 0,3 % связывается с водой, образуя молекулы угольной кислоты.

Как двухосновная кислота H_2CO_3 диссоциирует ступенчато:



Малое значение константы диссоциации свидетельствует о слабости электролита. Процесс идёт преимущественно по первой ступени ($K_2 < K_1$), и в растворе преобладают гидрокарбонат-ионы. Таким образом, угольная кислота — слабая, pH насыщенного раствора CO_2 составляет примерно 4 (раствор лакмуса в такой среде окрашивается в красный цвет).

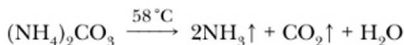
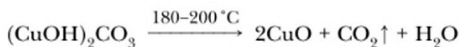
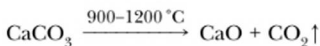
Любая вода на Земле (речная, морская, подземная и т. д.) содержит растворённый углекислый газ из окружающей среды, причём его растворимость в морской воде в несколько раз выше, чем в пресной. Равновесие в системе $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ имеет очень большое значение для осуществления многих природных процессов, в том числе биохимических реакций в живых организмах.

Карбонаты и гидрокарбонаты

Угольная кислота образует два типа солей: **карбонаты** (средние) и **гидрокарбонаты** (кислые). В обычных условиях карбонаты — твёрдые веще-

ства, бесцветные (если катион металла не обуславливает характерную окраску). В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (кроме Li) и карбонат аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Гидрокарбонаты, в которых катионы имеют заряд $2+$, как правило, лучше растворимы в воде по сравнению с карбонатами. Как и большинство солей, карбонаты можно отнести к ионным соединениям.

Важным свойством карбонатов и гидрокарбонатов является их разложение при нагревании:

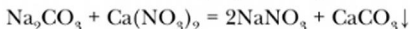


Наиболее устойчивы к нагреванию карбонаты щелочных металлов: при $800-900\text{ }^\circ\text{C}$ они плавятся без разложения (кроме Li_2CO_3) и разлагаются при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Термическая устойчивость карбонатов изменяется в широких пределах. Например, BeCO_3 разлагается при температуре ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$, а у BaCO_3 полная диссоциация наблюдается при $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

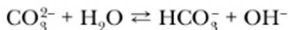
Карбонаты взаимодействуют с *кислотами*, которые сильнее угольной. В быту часто проводят реакцию «гашения» пищевой соды (например, когда готовят тесто).

Задание. Составьте молекулярное, полное и сокращённое ионное уравнение реакции, которая происходит при «гашении» гидрокарбоната натрия уксусной кислотой.

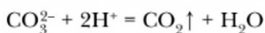
Карбонаты, растворимые в воде, взаимодействуют с другими *растворимыми солями*, если в результате реакции образуется осадок. Например:



Растворимые карбонаты *подвергаются гидролизу*, поэтому их водные растворы имеют щелочную реакцию среды. Это свойство используется для нейтрализации сточных вод, когда вместо щёлочи используют более дешёвую соду Na_2CO_3 . Питательную соду NaHCO_3 применяют для промывания поверхности кожи и глаз при попадании туда кислоты, а также для полоскания горла.



Качественной реакцией на карбонат-ион является взаимодействие карбонатов с сильными кислотами, при котором выделяется углекислый газ:



Наиболее известными карбонатами являются Na_2CO_3 (кальцинированная сода), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода), K_2CO_3 (поташ), MgCO_3 (магнезит), CaCO_3 (известняк, мел, мрамор, исландский шпат), $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит).

Основные понятия

Углерод • Алмаз • Графит • Оксид углерода (II) — угарный газ • Оксид углерода (IV) — углекислый газ • Угольная кислота • Карбонаты • Гидрокарбонаты

Вопросы и задания

1. Объясните различие в строении молекул CO и CO_2 .
2. Какая из нижеисследующих реакций практически неосуществима? Почему?
 - а) $\text{KHCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 - б) $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow$
 - в) $\text{CaCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
 - г) $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
3. Преобразуйте схемы реакций в уравнения, подобрав коэффициенты методом электронного баланса:
 - а) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$
 - б) $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
4. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
 - а) $\text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 - б) $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$Укажите названия веществ и типы реакций.
5. В какую сторону сместится равновесие в системе:
$$2\text{C} (\text{тв.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{г.}) \quad \Delta H < 0$$
при изменении условий: а) повышении температуры; б) уменьшении концентрации оксида углерода (II); в) увеличении концентрации кислорода?
6. Нитрат свинца массой 66,2 г прокалили. Оставшийся твёрдый продукт восстановили оксидом углерода (II). Какой объём оксида углерода (н. у.) потребовался для этого?
7. Работая в группе, сделайте презентацию на тему «Соли угольной кислоты, их роль в природе и практической деятельности человека».

Распознавание карбонатов

Цель работы: научиться распознавать карбонаты. Закрепить умения и навыки работы с лабораторным оборудованием в процессе проведения эксперимента. Соблюдать правила техники безопасности.

Задание. В трёх пробирках под номерами находятся растворы следующих веществ: хлорида натрия, карбоната натрия и сульфата натрия. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

Ход работы

1. Напишите формулы выданных веществ. Вспомните, какие качественные реакции можно проделать для их распознавания, и составьте план распознавания веществ, находящихся в пробирках.

2. Подберите реактивы и оборудование для выполнения опытов.

3. Проведите опыты в соответствии с вашим планом. Фиксируйте свои наблюдения.

4. Оформите отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите: номер пробирки, последовательность действий при выполнении опытов, наблюдения, уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, выводы.

5. (Дополнительное задание.) Используя известковую воду, получите карбонат кальция, а затем – гидрокарбонат кальция. Составьте схему превращений и проверьте её экспериментально.

Запишите уравнения осуществлённых реакций в молекулярной, полной и сокращённой ионной форме.

§41

Кремний. Важнейшие соединения кремния



Повторите материал о кремнии из учебника химии для 9 класса.

Дайте характеристику кремния как элемента.

Характерна ли для кремния аллотропия?

Почему основу органических веществ составляет углерод, а не кремний?

Какие продукты выпускает силикатная промышленность?

Кремний

Кремний – *p*-элемент IVA-группы 3 периода, неметалл. Строение внешнего электронного слоя атома кремния ($3s^23p^2$) аналогично строению внешнего уровня атома углерода ($2s^22p^2$), поэтому кремний также способен обра-

зывать четыре ковалентные σ -связи с атомами других элементов (образование π -связей и устойчивых цепей для него не характерно). Степени окисления кремния: -4; 0; +4.

Кремний — один из самых распространённых элементов земной коры (27 %) после кислорода. Кремний встречается только в виде соединений, в виде простого вещества его можно получить только из кремнезёма SiO_2 . Если углерод — главный элемент живых организмов, то кремний — основа неживой природы.

Известны две аллотропные модификации кремния: **кристаллический** и **аморфный** кремний, причём более устойчива кристаллическая форма. Кристаллический кремний — твёрдое, тугоплавкое ($t_{\text{пл}} = 1480^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2360^\circ\text{C}$), хрупкое вещество тёмно-серого цвета с металлическим блеском, в обычных условиях — полупроводник.

Кремний имеет атомную кристаллическую решётку, подобную решётке алмаза, но кристаллическая решётка кремния менее прочная, чем у алмаза.

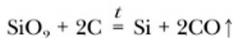
Химические свойства. Кремний вступает в окислительно-восстановительные реакции и как *восстановитель* (с неметаллами), и как *окислитель* (с некоторыми металлами: Mg, Cu, Fe) (табл. 55).

Таблица 55. Химические свойства кремния

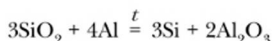
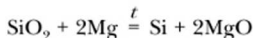
Si-восстановитель	Si-окислитель
1	2
<p>1. При обычных условиях кремний реагирует только <i>со фтором</i>:</p> $\overset{0}{\text{Si}} + 2\overset{0}{\text{F}}_2 = \overset{+4}{\text{Si}}\overset{-1}{\text{F}}_4$ <p>2. С другими <i>неметаллами</i> (Cl_2, Br_2, O_2, N_2, C) кремний взаимодействует только при высоких температурах. Например, с азотом кремний реагирует при 1000°C, а с углеродом — при 2000°C. Кремний непосредственно <i>не реагирует с водородом</i>.</p> <p>3. Кремний вступает в реакции с некоторыми сложными веществами. Кремний <i>растворяется в щелочах</i>:</p> $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$ <p>4. С <i>водными растворами кислот кремний не реагирует</i>. Кислоты-окислители его пассивируют, образуя плотную оксидную плёнку SiO_2, которая растворяется только плавиковой кислотой (HF)</p>	<p>1. По отношению к <i>металлам</i> кремний как <i>окислитель</i> ведёт себя по-разному: в некоторых расплавленных металлах (например, в Zn, Al, Sn, Pb) он растворяется, не взаимодействуя с ними.</p> <p>2. Кремний реагирует с другими расплавленными металлами (Mg, Cu, Fe), образуя соединения, называемые <i>силицидами</i>. Например:</p> $\overset{0}{\text{Si}} + 2\overset{0}{\text{Mg}} \xrightarrow{t} \overset{+2}{\text{Mg}}_2\overset{-4}{\text{Si}}$ <p style="text-align: center;">силицид магния</p>

В отличие от углерода кремний в свободном виде в природе не встречается.

Получение. В промышленности для получения кремния используют чистый кварцевый песок, а в качестве восстановителя — кокс:



В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:

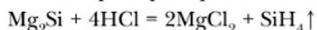


Наиболее чистый кремний получают восстановлением *тетрахлорида кремния* водородом или цинком при нагревании. Кремний применяют для изготовления полупроводниковых приборов, а в качестве добавки его используют в производстве кислото- и жароупорных сталей, инструментальных сталей, цветных сплавов, трансформаторного железа.

Соединения кремния

Важнейшими водородными соединениями кремния являются силаны, оксиды кремния (II и IV), кремниевые кислоты и их соли.

Смесь водородных соединений кремния — **силаны (кремневодороды)** образуется при действии разбавленной соляной кислоты на силициды магния. Например, образование моносилана (SiH_4):



По химическому составу и строению силаны (SiH_4 , Si_2H_6 и др.) аналогичны углеводородам ряда метана (CH_4 , C_2H_6 и др.). Силаны бесцветны, в обычных условиях — газы; более тяжёлые силаны (от Si_3H_8 до Si_6H_{12}) — жидкости. Все силаны обладают характерным запахом и весьма ядовиты. В отличие от углеводородов они малоустойчивы, так как прочность связи Si—Si (175,56 кДж/моль) намного меньше, чем C—C (347 кДж/моль). Устойчивость силанов заметно уменьшается с увеличением числа атомов кремния в молекуле. По сравнению с алканами силаны значительно легче вступают в реакции. При нагревании они легко *разлагаются на кремний и водород*, а на воздухе воспламеняются.

Кремний, также как и углерод, образует два оксида, содержащие атомы кремния в степенях окисления +2 и +4, — оксид кремния (II) и оксид кремния (IV).

Наиболее важным является **диоксид кремния**, или **кремнезём**, SiO_2 — вещество, имеющее сложную кристаллическую структуру, построенную из структурных единиц в форме тетраэдра.

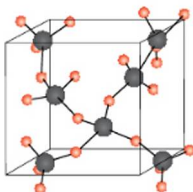


Рис. 55. Структура оксида кремния (IV)

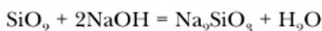
В кристалле кварца каждый атом связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния, то есть он является общим атомом для двух тетраэдров. В результате образуется трёхмерный полимер (рис. 55). Образование π -связей между атомами кремния энергетически невыгодно, что обуславливает склонность этого элемента к образованию полимерных соединений. Формула SiO_2 условна, более верной является формула $(\text{SiO}_2)_n$.

Проблема. Каковы причины различий в строении и свойствах диоксидов углерода и кремния?

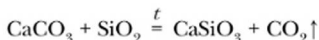
Кристаллический оксид кремния (IV) по строению существенно отличается от аналогичного соединения углерода — оксида углерода (IV), являющегося молекулярным веществом. Отсюда их различия в свойствах. Оксид кремния (IV) — прозрачное бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и тугоплавкое ($t_{\text{пл}} = 1728^\circ\text{C}$). В кристаллическом виде оксид кремния (IV) характеризуется низкой реакционной способностью. В аморфной форме он более активен.

Оксид кремния (IV) является кислотным оксидом, но *не реагирует с водой* — кремниевую кислоту нельзя получить его непосредственной гидратацией.

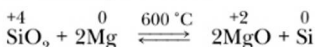
Мелко раздробленный SiO_2 реагирует с *кипящими водными растворами и расплавами щелочей* с образованием силикатов (силикат натрия называют «жидким стеклом», он составляет основу канцелярского клея):



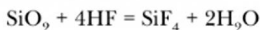
При нагревании оксид кремния (IV) реагирует с *карбонатами щелочных и щёлочноземельных металлов*, вытесняя более летучий углекислый газ:



SiO_2 может быть *окислителем*. Пример такой реакции — восстановление Si из SiO_2 магнием:



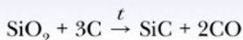
Оксид кремния (IV) *не взаимодействует с кислотами*, за исключением плавиковой кислоты:



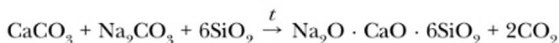
В земной коре кремний встречается только в связанном виде в разных горных породах и продуктах их выветривания — оксидах и силикатах. Один из самых распространённых породообразующих минералов — *кварц*. Цвет его разнообразен: бесцветный кварц — *горный хрусталь*, фиолетовый — *аметист*, дымчатый — *раухтопаз*, чёрный — *моркон*, золотистый — *цитрон*.

В земной коре диоксид кремния встречается и в аморфном состоянии в виде *инфузорной земли* — пористой мелкозернистой массы, образованной из остатков мелких организмов.

В промышленности из песка и углерода получают **карборунд — карбид кремния** — высокотвёрдый и огнеупорный материал, который применяется для изготовления шлифовальных кругов, брусков, бумаги и т. д.:



Песок также используют в промышленности для получения стекла:



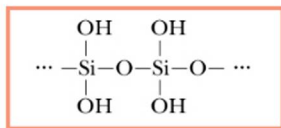
Производство стекла. Стекло варят в специальных печах при 1400 °С. Переход горячего жидкого стекла в твёрдое состояние происходит постепенно. Это даёт возможность изготавливать из стекла изделия различной формы (бутылки, стеклянные стаканы и т. д.). В зависимости от химического состава шихты получают различные стёкла. Так, при замене кристаллической соды (Na_2CO_3) поташем (K_2CO_3) получают **тугоплавкое стекло**. Его применяют для изготовления химической посуды и приборов. **Хрустальное стекло** содержит оксид свинца (PbO). Такое стекло обладает высоким коэффициентом преломления света и применяется для изготовления художественной посуды.

Весьма ценными свойствами обладает **кварцевое стекло**, получаемое плавлением кварца в электрических печах при 1755 °С. Для него характерен низкий коэффициент теплового расширения, что делает кварцевое стекло нечувствительным к резким изменениям температуры. Кварцевое стекло хорошо пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи. На этом свойстве основано его применение для изготовления ртутных ламп, используемых в медицине в качестве источников ультрафиолетового излучения. Кварцевое стекло может образоваться при попадании молнии в залежи кварцевого песка.

Цветное стекло получают введением в шихту при плавлении различных добавок. CoO придаёт стеклу синюю окраску, Cu_2O — красную, Cr_2O_3 — ярко-зелёную, небольшое количества серебра — жёлтую окраску, а золота — ярко-красную (так называемое рубиновое стекло).

Кремниевые кислоты. Высший гидроксид кремния — **кремниевая кислота**. В свободном виде она не выделена и существует *только в полимерной форме* (осаждается в виде полимерного соединения).

Условно строение кремниевой кислоты можно показать следующим образом:



Упрощённые формулы для кремниевой кислоты — H_2SiO_3 (*мета-форма*) и H_4SiO_4 (*орто-форма*) — отражают только соотношение атомов элементов в соединении, а не истинный состав вещества. То же можно сказать о формулах соответствующих солей кремниевой кислоты — **силикатов** и **их ионов**.

Как уже говорилось, кремниевую кислоту нельзя получить растворением SiO_2 в воде. Получим её косвенным путём в виде геля.



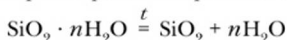
1. В пробирку налейте 1 мл раствора силиката натрия (канцелярского клея). Добавьте 1 мл раствора соляной кислоты и осторожно взболтайте. Что наблюдаете?

Мы видим, что кремниевая кислота, которая находится в состоянии геля переменного состава — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n > 2$, оседает на дно. Над осадком в разбавленном растворе находится слабая *ортокремниевая кислота* H_4SiO_4 .

2. Перемешайте содержимое пробирки, половину отлейте в чистую пробирку и нагрейте. Что наблюдаете?

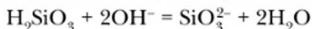
3. В пробирку с оставшимся гелем кремниевой кислоты добавьте раствор гидроксида натрия. Что изменилось? Запишите уравнение реакции.

При нагревании кремниевая кислота постепенно теряет воду:



Обезвоженную студнеобразную кремниевую кислоту — твёрдую, белую, пористую массу, обладающую большой адсорбционной способностью, — называют **силикагелем**. Силикагель, имея гидрофильную (состоящую из полярных частиц) поверхность, энергично поглощает воду и слабее — жидкости, имеющие неполярные молекулы. Силикагель применяется в промышленности для улавливания некоторых газов, водяных паров, для очистки нефти, керосина и как катализатор.

Силикаты. Это соли кремниевой кислоты, которые могут быть получены действием на неё растворов щелочей (см. опыт 3):



Силикаты, так же как и кремниевая кислота, — полимеры, поэтому формула, приблизительно отражающая состав силикатов, — $\text{Me}_n(\text{SiO}_3)_m$. Растворимые в воде силикаты *подвергаются гидролизу*. В обычных условиях процесс протекает преимущественно по первой ступени.

Задание. Напишите ионное и молекулярное уравнение реакции гидролиза силиката натрия по первой ступени.

Основные понятия

Кремний • Силаны • Оксид кремния (IV) • Кремниевая кислота • Силикаты

Вопросы и задания

1. Сравните свойства силана и метана по самостоятельно выбранным признакам. Ответ оформите в виде таблицы.
2. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме, которые соответствуют следующим ионным уравнениям:
 - а) $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$
 - б) $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 - в) $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
3. По термохимическому уравнению $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$, $\Delta H^\circ = -853,86 \text{ кДж}$ вычислите количество теплоты, которое выделится при сжигании 1 г кремния.
4. При обработке соляной кислотой смеси веществ, получившихся в результате прокалывания 30 г оксида кремния (IV) и 30 г магния, выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Определите массу образовавшегося кремния.
5. Простое вещество А реагирует с водородом со взрывом, образуя газ В, водный раствор которого является слабой кислотой, растворяющей оксид кремния (IV) с выделением газа С. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Получение аммиака и оксида углерода (IV) и изучение их свойств

Цель работы: получить аммиак и оксид углерода (IV); исследовать их свойства.

1. Получение аммиака и исследование его свойств

Ход работы

1.1. Соберите прибор для получения аммиака (рис. 56, *а*). Насыпьте в сухую пробирку смесь для получения аммиака (смесь кристаллического хлорида аммония NH_4Cl и гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соотношении 2 : 1). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива. Обратите внимание на наклон пробирки со смесью. На газоотводную трубку наденьте сухую пробирку для собирания аммиака и закройте её отверстие ватным тампоном.

1.2. Пробирку слегка прогрейте, а затем нагревайте в том месте, где находится смесь. Для обнаружения аммиака поднесите к отверстию перевернутой вверх дном пробирки кусочек влажной фенолфталеиновой бумаги. Как только аммиак начнёт выделяться, поднесите к отверстию пробирки стеклянную палочку, смоченную раствором соляной кислоты. Что наблюдаете?

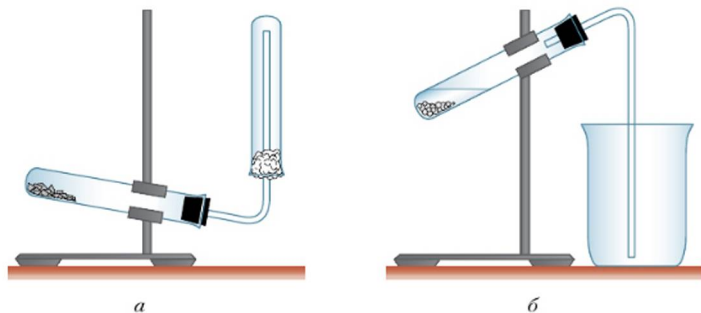


Рис. 56. Приборы для получения газов: *а* — аммиака; *б* — углекислого газа

1.3. Прекратите нагревание смеси. Пробирку, в которой собран аммиак, плавно снимите с газоотводной трубки, держа её вверх дном (конец газоотводной трубки сразу же после снятия с неё пробирки закройте влажным ватным тампоном). Быстро закройте отверстие пробирки большим пальцем и опустите в сосуд с водой. Палец отнимите только под водой. Что наблюдаете? Если вода в пробирке не поднимается, закройте пальцем отверстие пробирки под водой, выньте её из сосуда, встряхните, не отнимая палец, и погрузите снова в воду. Теперь закройте отверстие пробирки под водой и выньте её из сосуда. Полученный водный раствор аммиака используйте для опытов 1.4 и 1.5.

1.4. В чистую пробирку внесите 10 капель полученного раствора аммиака, добавьте каплю фенолфталеина и прибавляйте к нему по каплям раствор серной кислоты. Что наблюдаете?

1.5. В чистую пробирку внесите 3–4 капли сульфата алюминия (хлорида алюминия, сульфата цинка) и добавляйте по каплям раствор аммиака так, чтобы он был в избытке. Обратите внимание на все изменения в пробирке.

2. Получение оксида углерода (IV) и исследование его свойств

2.1. Соберите прибор для получения оксида углерода (IV) (рис. 56, б). Поместите в пробирку кусочки мрамора и прилейте соляную кислоту.

2.2. Соберите оксид углерода (IV) вытеснением воздуха и докажете двумя способами его наличие в сосуде.

2.3. В пробирку внесите 1–2 капли раствора карбоната натрия, разбавьте 1 мл воды и добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Изменилась ли окраска индикатора? Почему? Пропустите через полученный раствор оксид углерода (IV) до исчезновения окраски. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

2.4. В 1 мл воды внесите каплю раствора гидроксида натрия и каплю фенолфталеина. Пропускайте через раствор оксид углерода (IV) до исчезновения окраски. Объясните это явление, учитывая наблюдения и выводы, сделанные в опыте 2.3. Составьте уравнения реакций.

Составьте отчёт о работе, в котором укажите: названия опытов, ход работы, наблюдения, уравнения реакций (для реакций обмена в ионной форме) и выводы.

Выводы

1. Неметаллы составляют большую часть элементов, расположенных в IIIA–VIIIA-группах периодической системы. Они обладают общими и специфическими свойствами, которые зависят от строения их электронных оболочек. Неметаллы встречаются в различных агрегатных состояниях, большинство из них образуют аллотропные модификации.

2. Для неметаллов характерны окислительно-восстановительные реакции, в которых они являются восстановителями (кроме фтора) и окислителями. Реакционная способность неметаллов зависит от их строения: чем прочнее химические связи, тем ниже реакционная способность.
3. Водород образует как катион H^+ (подобно атомам щелочных металлов), так и анион H^- (подобно галогенам). Важнейшее соединение водорода — вода. По своим физическим, химическим свойствам, распространению и значению вода — уникальное вещество, необходимое для жизни.
4. Галогены — элементы VIIA-группы, являются типичными неметаллами. Галогены как простые вещества — сильные окислители. Наиболее характерными соединениями галогенов являются галогеноводороды, галогениды и кислородные соединения, в которых галогены проявляют степени окисления от +1 до +7 (кроме OF_2 , O_2F_2). Фтор как элемент 2-го периода имеет специфические особенности.
5. Элементы кислород и сера — неметаллы VIA-группы. Они образуют аллотропные модификации и важнейшие соединения. Кислород и сера — это органогенные элементы. При участии молекулярного кислорода происходят многие жизненные процессы. Кислород — сильный окислитель, а сера в химических реакциях является и окислителем, и восстановителем. Важными соединениями кислорода являются вода и пероксиды, а серы — серная кислота и её соли.
6. В VA-группе типичными неметаллами и органогенными элементами являются азот и фосфор. Молекулярный азот — устойчивое и инертное вещество. Земная атмосфера на 80 % по объёму состоит из азота. Фосфор имеет несколько аллотропных модификаций. Важнейшие соединения азота — аммиак, оксиды азота (II) и (IV), азотная кислота и её соли, а фосфора — соли ортофосфорной кислоты. Все эти соединения — сырьё для производства минеральных удобрений.
7. Элементы IVA-группы занимают центральное положение в периодической системе. Углерод образует различные аллотропные модификации. Благодаря способности атомов углерода соединяться между собой одинарными и кратными связями образуется огромное количество разнообразных органических соединений. Кремний — основа неживой природы. Простые вещества, образованные углеродом и кремнием, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Биологическая роль галогенов

(Дополнительный материал к главе 7)

Галогены в виде различных соединений входят в состав биологических тканей и клеток. В этих соединениях галогены находятся в степени окисления -1 .

В живых организмах ионы **хлора** находятся преимущественно во внеклеточной среде. Суточная потребность организма человека в хлоре составляет 4–6 г. Ионы хлора способствуют отложению гликогена в печени, принимают участие в образовании буферной системы крови, в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена. Атомы хлора входят в состав многих ферментных систем (активирует амилазу слюны) и соляной кислоты, которая играет важную роль в пищеварении.

В желудочном соке человека содержится около 0,5 % соляной кислоты. При различных заболеваниях желудка содержание HCl в желудочном соке меняется, поэтому определение концентрации HCl в желудочном соке имеет важное диагностическое значение.

Соединения **фтора** содержатся в костной ткани, ногтях и эмали зубов. Суточная потребность организма во фторе — 1–2 мг. Основная биологическая роль фтора связана с его участием в процессах образования костной ткани. Фториды используют для профилактики кариеса зубов. Однако ион фтора (F^-) является ингибитором ряда ферментов, угнетает тканевое дыхание, процессы обмена углеводов и жиров, а также тормозит деятельность щитовидной железы. Избыток фтора в организме может вызвать заболевание — флюороз.

Бром как элемент находится во всех органах и тканях. Больше всего брома в мозговом слое почек, щитовидной железе, гипофизе, крови и моче. Суточная потребность организма в бrome — около 1 мг.

Ионы брома усиливают процессы торможения, не подавляя процессов возбуждения, то есть способствуют восстановлению правильного соотношения этих процессов в головном мозге. На этом основано использование бромидов в качестве лекарственных средств.

Иод — жизненно необходимый микроэлемент, постоянно содержится в организме человека в количестве 20–25 мг. Из них около 15 мг приходится на щитовидную железу. В организм иод поступает в основном с пищей.

Иод участвует в водно-солевом обмене, влияет на концентрацию в организме ионов натрия и калия, положительно влияет на защитную функцию организма.

При недостаточном поступлении иода в организм снижается функция щитовидной железы и развивается гипотиреоз. Недостаток иода во внутриутробный период онтогенеза и первые месяцы после рождения может привести

к кретинизму (тяжёлые нарушения психики и физического развития) — самой тяжёлой форме гипотиреоза. Это заболевание характеризуется задержкой роста, физического развития и глубокой умственной отсталостью. При недостатке йода на более поздних стадиях индивидуального развития нарушается деятельность щитовидной железы и развивается заболевание — эндемический зоб.

Заболевания, связанные с дефицитом йода, Всемирная организация здравоохранения сегодня определяет как серьёзную проблему.

§42**Общая характеристика элементов IA-группы**

- ?** В чём состоят главные особенности *s*-элементов IA-группы периодической системы и каковы свойства образуемых ими простых веществ?
Где применяются щелочные металлы?
Какова биологическая роль ионов натрия и калия?

В периодической системе I группа подразделяется на IA-группу (*s*-элементы — щелочные металлы) и IB-группу (*d*-элементы — Cu, Ag, Au).

Элементы IA-группы называют **щелочными металлами** (табл. 56). Название «щелочные» обусловлено тем, что гидроксиды натрия и калия, известные с древних времён, называют щелочами.

- ?** Изучите таблицу 56. Как изменяются основные характеристики элементов от лития к цезию? Каковы закономерности этих изменений?

Таблица 56. Основные характеристики элементов IA-группы

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Электронная конфигурация внешнего электронного слоя
Li	0,152	513,3	0,98	2s ¹
Na	0,154	495,8	0,93	3s ¹
K	0,227	418,8	0,82	4s ¹
Rb	0,248	403,0	0,82	5s ¹
Cs	0,265	375,7	0,79	6s ¹

Проблема. Объясните, в чём причина снижения энергии ионизации в ряду от лития к цезию.

Щелочные металлы являются *s*-элементами. Общая электронная формула внешнего энергетического уровня атомов щелочных металлов — ns^1 . В соединениях щелочных металлов преобладает *ионный характер связи*, причём степень окисления их атомов всегда равна +1. *Высшими оксидами* щелоч-

ных металлов являются соединения состава Me_2O . Они имеют ярко выраженный основной характер. *Высшие гидроксиды* щелочных металлов MeOH — типичные растворимые основания, щёлочи. Водородные соединения щелочных металлов — твёрдые *гидриды* MH .

Щелочные металлы — простые вещества. Щелочные металлы — вещества, в кристаллах которых атомы связаны *металлической связью*, а кристаллическая решётка — *металлическая*, кубическая, объёмноцентрированная.

В обычных условиях щелочные металлы — твёрдые вещества с металлическим блеском на свежем срезе (быстро тускнеют вследствие окисления), лёгкие (самый лёгкий металл — литий, его плотность составляет $0,53 \text{ г/см}^3$), легкоплавкие, довольно мягкие: калий и натрий легко разрезаются ножом, литий более твёрдый.

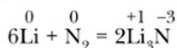
Поверхность всех щелочных металлов покрыта плёнкой: у лития она тонкая, плотная, чёрного цвета; у натрия — толстая, светло-серого оттенка; у калия — тёмно-серая с зеленовато-фиолетовым отливом. Плёнки пористые, рыхлые и не защищают металлы от дальнейшего окисления.

Бесцветное пламя приобретает характерную окраску при внесении в него щелочных металлов или их соединений: карминово-красную — литий; жёлтую — натрий; бледно-фиолетовую — калий; розовато-фиолетовую — рубидий; фиолетово-синюю — цезий.

Окраска пламени возникает в результате термического возбуждения атомов или ионов, которое сопровождается «перескоком» электронов на энергетические уровни с большим значением главного квантового числа n . Возвращение электронов на основной уровень сопровождается излучением энергии в виде электромагнитных волн с определённой для данного элемента длиной волны или разными длинами волн (спектром испускания). Рубидий и цезий были открыты именно спектральным методом, их названия отражают присутствие в спектрах этих элементов характерных линий: спектр рубидия содержит, кроме других, красную линию (от лат. *rubidus* — «красный»), спектр цезия — голубую (от лат. *caesius* — «небесно-голубой»).

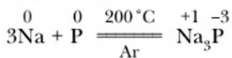
Химические свойства. Щелочные металлы являются *активными восстановителями*, особенно в реакциях с галогенами. Например, взаимодействие щелочных металлов с *бромом* сопровождается взрывом, в атмосфере *хлора* и *фтора* они воспламеняются при обычных условиях.

Нагретые щелочные металлы легко *сгорают на воздухе или в кислороде*, образуя *пероксиды* и *надпероксиды*; только при сгорании лития образуется *оксид*. Литий является единственным металлом, который реагирует с *азотом* с образованием нитрида уже при комнатной температуре:



Натрий реагирует с азотом при 100 °С или при электрическом разряде. Остальные щелочные металлы с азотом не реагируют.

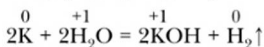
Щелочные металлы взаимодействуют с *фосфором* при нагревании в атмосфере инертного газа (например, аргона):



Задание. Рассмотрите реакции щелочных металлов с кислородом, серой, азотом и фосфором как окислительно-восстановительные.

При нагревании щелочные металлы взаимодействуют с *водородом* с образованием твёрдых *гидридов* (NaNH_2 , CaH_2 и др.).

Щелочные металлы активно взаимодействуют со сложными веществами, например с *водой* с образованием щёлочи и водорода. При этом кусочек лития или натрия с шипением перемещается по поверхности воды. Рубидий и цезий взаимодействуют с водой со взрывом. При взаимодействии калия и воды (рис. 57) происходит возгорание выделяющегося водорода (бледно-фиолетовое пламя):



Щелочные металлы активно реагируют с *разбавленными растворами кислот* с образованием соли и водорода, при этом параллельно осуществляются реакции взаимодействия щелочного металла с водой и образовавшейся щёлочи — с кислотой.

Иначе происходят реакции с *концентрированными растворами кислот* или с самими кислотами — сильными окислителями, например с азотной и серной. В этих реакциях происходит восстановление азота (серы) в высшей степени окисления ($\overset{+5}{\text{HNO}_3}$ и $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$).

Задание. Напишите уравнения реакций концентрированных серной и азотной кислот с калием, цинком и медью (см. § 35, 37).

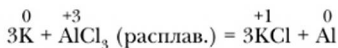
Щелочные металлы активно взаимодействуют с *растворами солей*, но при этом металл, образующий соль, не замещается щелочным металлом, а происходит взаимодействие щелочного металла с водой раствора.

Проблема. Как объяснить и экспериментально доказать, почему происходит такое взаимодействие щелочных металлов с растворами солей?



Рис. 57. Взаимодействие калия с водой

Замещение металла в составе соли на щелочной металл возможно *в расплавах* (если соль не разлагается при плавлении). Таким способом в 1827 г. немецкий химик Ф. Вёлер получил *алюминий*:



Щелочные металлы реагируют со многими органическими веществами.



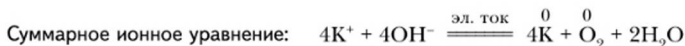
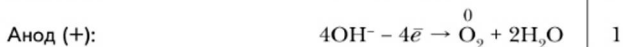
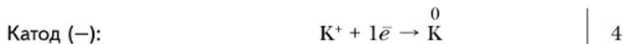
Вспомните, с органическими веществами каких классов реагируют щелочные металлы; приведите уравнения реакций натрия с этилбромидом, метанолом, фенолом и пропионовой кислотой.

Получение и применение. Натрий получают электролизом расплава поваренной соли (с добавлением CaCl_2 для понижения температуры плавления смеси):



Реже натрий получают электролизом расплава щёлочи. Впервые натрий и калий были получены выдающимся английским химиком Г. Дэви именно электролизом щелочей в 1807 г. Процесс заключается в следующем.

В расплаве гидроксид калия диссоциирует на ионы:



Щелочные металлы широко применяют в промышленности и технике. **Литий** используют в термоядерной энергетике для получения трития — изотопа водорода, а также как теплоноситель в ядерных реакторах. **Натрий** тоже применяют в качестве теплоносителя в ядерных реакторах, а кроме того — для синтеза некоторых органических соединений (например, как катализатор в синтезе каучука, как активный восстановитель в других реакциях, часто в сплаве с калием), в металлотермии (натрийтермия). **Цезий** легко теряет электроны даже под действием света, поэтому он применяется в фотоэлементах.

Наиболее распространёнными соединениями щелочных металлов являются: NaOH (гидроксид натрия, каустическая сода); NaCl (хлорид натрия, поваренная соль); NaNO_3 (нитрат натрия, чилийская селитра); $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (десятиводный сульфат натрия, глауберова соль); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (десятиводный карбонат натрия, сода кристаллическая); KOH (гидроксид калия, едкое кали); KCl (хлорид калия); KNO_3 (нитрат калия, индийская селитра); K_2CO_3 (карбонат калия, поташ).

Основные понятия

Щелочные металлы • Соединения щелочных металлов (пероксиды, надпероксиды, гидриды)

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте основные особенности щелочных металлов.
2. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует натрий: с бромом, водой, серой, этилхлоридом, водородом, *n*-нитрофенолом, концентрированной серной кислотой, карбонатом кальция, метанолом. Напишите уравнения возможных реакций.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схему превращений веществ:
а) натрий → сульфид натрия → гидроксид натрия → хлорат натрия → хлорид натрия → нитрат натрия → нитрит натрия;
б) натрий → пероксид натрия → гидроксид натрия → ацетат натрия → бромид натрия → хлорид натрия → натрий;
в) литий → нитрид лития → гидроксид лития → нитрат лития → сульфат лития.

Для реакций, протекающих в растворе с участием ионов, составьте полные и сокращённые ионные уравнения. К уравнениям всех окислительно-восстановительных реакций составьте схемы электронного баланса или покажите переход электронов стрелкой.

4. Опишите, какие процессы будут происходить, если кусочек натрия опустить в раствор сульфата меди (II).
5. Навеску натрия массой 2,3 г поместили в химический стакан, в котором находится вода массой 100 г. Вычислите массу образовавшегося гидроксида натрия и его массовую долю в растворе после реакции.
6. Составьте в электронном виде таблицу, отражающую области применения щелочных металлов в связи с их свойствами.





Повторите материал об элементах IIА-группы из учебника химии для 9 класса.

Как изменяются радиус атома, значения энергии ионизации и электроотрицательности в главной подгруппе II группы периодической системы?

Насколько распространён кальций и какова его роль в природе?

В чём биологическое значение ионов магния и кальция?

Назовите основные химические свойства щёлочноземельных металлов.

В периодической системе II группа подразделяется на IIА-группу (*s*-элементы — Be, Mg и щёлочноземельные металлы) и IIВ-группу (Zn, Cd, Hg).

IIА-группу образуют элементы *бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий* (табл. 57). К щёлочноземельным металлам относят четыре последних элемента. Происхождение названия «щёлочноземельные металлы» обусловлено тем, что гидроксиды этих элементов являются щелочами, а оксиды этих металлов имеют историческое название «земли».

Таблица 57. Основные характеристики элементов IIА-группы

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Конфигурация внешнего электронного слоя
Be	0,113	899,4	1,57	$2s^2$
Mg	0,160	737,7	1,31	$3s^2$
Ca	0,174	589,7	1,00	$4s^2$
Sr	0,215	549,5	0,95	$5s^2$
Ba	0,217	502,8	0,89	$6s^2$
Ra	0,223	509,3	0,89	$7s^2$

Задание. Составьте электронные конфигурации атомов элементов IIА-группы и дайте их общую характеристику.

Эти металлы в соединениях всегда двухвалентны (электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов в возбуждённом состоянии — ns^1np^1). В простых веществах металлы IIА-группы имеют степень окисле-

ния, равную нулю, а в соединениях +2. В сложных веществах, образованных этими элементами, преобладает ионный характер связи.

Высшие оксиды металлов IIА-группы имеют состав MO и проявляют основной характер, а высшие гидроксиды — $M(OH)_2$ — являются типичными основаниями: их относят к щелочам, хотя растворимость этих оснований намного ниже, чем гидроксидов щелочных металлов. Водородные соединения щёлочноземельных металлов представляют собой твёрдые гидриды состава MH_2 .

Один из распространённых элементов земной коры — *кальций*. Чаще всего он встречается в составе силикатов и алюмосиликатов в горных породах и, конечно, в виде карбоната кальция (мел, мрамор, известняк). Кальций также входит в состав гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорита CaF_2 , апатита $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$.

Металлы IIА-группы — простые вещества

В кристаллах металлов IIА-группы — металлическая связь, соответственно, кристаллическая решётка — металлическая.

В обычных условиях *щёлочноземельные металлы* — твёрдые вещества с металлическим блеском на свежем срезе (на воздухе срез быстро покрывается желтоватой плёнкой), лёгкие (кроме радия) и более твёрдые, чем щелочные металлы. Кальций довольно твёрдый, не режется ножом, стронций и барий мягче. Барий по твёрдости похож на свинец, но в отличие от него при разрезании крошится на отдельные кристаллы.

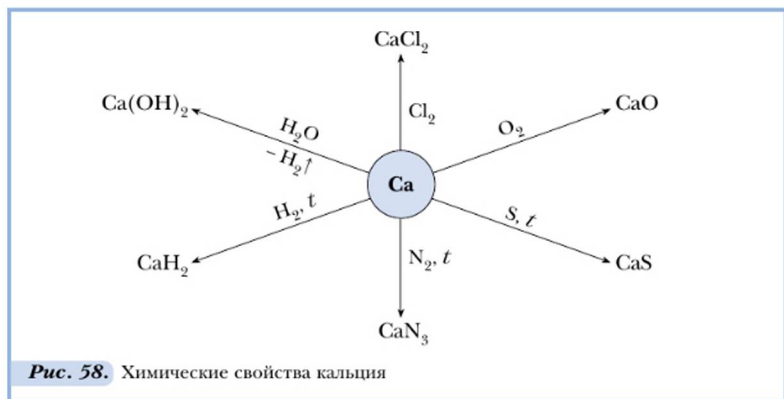
При внесении щёлочноземельных металлов или их соединений в бесцветное пламя появляется характерная окраска пламени: кирпично-красная — за счёт ионов Ca^{2+} , карминово-красная — благодаря Sr^{2+} , желтовато-зелёная — Ba^{2+} . Физические свойства простых веществ, образованных элементами IIА-группы, указаны в таблице 58.

Таблица 58. Физические свойства металлов, образованных элементами IIА-группы

Элемент	Кристаллическая решётка	Цвет	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
1	2	3	4	5	6
Be	Гексагональная	Серебристо-серый	1,85	1285	2970
Mg	Гексагональная	Серебристо-белый	1,74	651	1107
Ca	Кубическая гранцентрированная или гексагональная	Серебристо-белый	1,54	850	1480

1	2	3	4	5	6
Sr	Кубическая гранцентрированная	Серебристо- белый	2,63	770	1380
Ba	Кубическая объёмно- центрированная	Серебристо- белый	3,76	710	1640
Ra	Кубическая объёмно- центрированная	Серебристо- белый	6	960	1536

Химические свойства и получение. Все элементы IIА-группы, и особенно щёлочноземельные металлы, являются *активными восстановителями*. Химические свойства щёлочноземельных металлов на примере кальция представлены на рисунке 58. Реакции щёлочноземельных металлов с *галогенами* протекают легко даже при обычных условиях. При сгорании на воздухе или в кислороде щёлочноземельные металлы образуют *оксиды* (пламя имеет характерную окраску – см. выше), при нагревании взаимодействуют с *серой* (с образованием сульфидов), с *азотом* (с образованием нитридов), с *водородом* (с образованием твёрдых гидридов).



Задание. Составьте уравнения перечисленных реакций и укажите условия их осуществления.

Щёлочноземельные металлы легко взаимодействуют с *водой* с образованием гидроксида металла (щёлочи) и водорода, кальций с холодной во-

дой реагирует сравнительно медленно, но с горячей водой реакция идёт бурно.

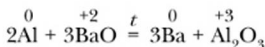
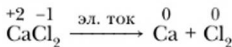
Щёлочноземельные металлы активно реагируют с *разбавленными кислотами* с образованием соли и водорода, но при этом, как и в случае щелочных металлов, параллельно происходит взаимодействие щёлочноземельного металла с водой.

С *концентрированными растворами кислот* или с *кислотами*, являющимися сильными окислителями (HNO_3 , H_2SO_4), атом азота (серы), находящийся в высшей степени окисления (в HNO_3 или H_2SO_4), восстанавливается — и образуются соль, продукт восстановления азота или серы (N_2O или H_2S соответственно), и вода.

Щёлочноземельные металлы активно взаимодействуют с *растворами солей*, но снова, как и в случае щелочных металлов, происходит не замещение металла в составе соли, а реакция щёлочноземельного металла с водой раствора.

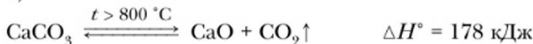
Задание. Составьте уравнения перечисленных выше реакций и укажите условия их протекания (см. рис. 58).

Кальций и стронций получают *электролизом* расплавов хлоридов, а барий высокой чистоты — методом *алюмотермии* из оксида бария:



Соединения щёлочноземельных металлов

Оксид кальция (негашёная известь) CaO — белое кристаллическое вещество, гигроскопичное. Обычно его получают термическим разложением карбоната кальция (мела или известняка):



Оксид кальция энергично реагирует с водой (рис. 59). При этом часть воды превращается в пар, а кусочки извести рассыпаются в рыхлую массу гидроксида кальция (гашение извести):



Гидроксид кальция (гашёная известь) Ca(OH)_2 — белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде (0,16 г на 100 г воды при 20 °С). При нагревании разлагается без плавления. Раствор гидроксида кальция —

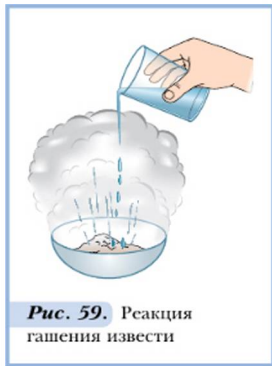


Рис. 59. Реакция гашения извести

известковая вода — является щёлочью, хотя концентрация гидроксид-анионов невысока вследствие его малой растворимости. Помутнение известковой воды при пропускании углекислого газа — известная вам *качественная реакция* на углекислый газ.

Гашёную известь CaO в смеси с песком и водой (известковый раствор) используют в строительстве. Эта смесь постепенно затвердевает, так как гидроксид кальция поглощает углекислый газ из воздуха, в результате чего образуется карбонат кальция. Одновременно образуются силикаты кальция за счёт реакции взаимодействия гидроксида кальция с диоксидом кремния (песок). Вследствие незначительного содержания углекислого газа в воздухе процесс затвердевания известкового раствора идёт довольно медленно.

Сульфат кальция двухводный (дигидрат) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — белое кристаллическое вещество, хорошо известное как **гипс**. При нагревании до $125\text{--}130^\circ\text{C}$ гипс теряет примерно три четверти содержащейся в нём кристаллизационной воды и переходит в другой кристаллогидрат сульфата кальция — $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — **алебастр**. Алебастр используется в строительстве, медицине и для изготовления декоративных изделий. При смешивании алебаstra с водой последняя присоединяется к кристаллогидрату, вся масса отвердевает (происходит кристаллизация) и вновь образуется гипс.

Карбонат кальция CaCO_3 — мел, мрамор, известняк, кальцит (исландский шпат).

Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — кальциевая селитра.

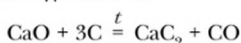
Ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфорит, или фосфоритная мука, используется как фосфорное удобрение.

Хлорид кальция CaCl_2 — в виде 10%-го раствора используется в медицине. Обычно его назначают перед операциями, так как ионы Ca^{2+} способствуют хорошей сворачиваемости крови. Чистый безводный хлорид кальция чрезвычайно гигроскопичен, поэтому широко применяется в лабораторной практике как осушитель.

Карбид кальция CaC_2 — белое кристаллическое вещество, используется для получения ацетилена:



Карбид кальция получают в электропечах нагреванием оксида кальция с углём до 2500°C :



Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — белое кристаллическое вещество. Его раствор называют баритовой водой и используют как реагент для обнаружения углекислого газа.

Сульфат бария BaSO_4 («баритовая каша») используется в рентгенографии и рентгеноскопии желудка. Эта область применения основана на сильной

способности сульфата бария поглощать рентгеновские лучи. Сульфат бария нетоксичен, так как не растворяется в воде и кислотах, поэтому в организме ионы Ba^{2+} практически не высвобождаются. Другие соединения бария, а также стронция, ядовиты.

Жёсткость воды



Жёсткость воды — свойство воды, обусловленное наличием в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Вода с высоким содержанием этих ионов называется *жёсткой*. Жёсткая вода обладает рядом неприятных свойств: в ней не мылится мыло, так как при этом образуются нерастворимые соли кальция и магния (стеараты кальция и магния), при кипячении жёсткой воды на стенках сосуда образуется накипь и т. д. Жёсткую воду нельзя использовать в некоторых технологических процессах, например при крашении тканей. Поэтому актуальной задачей науки является «умягчение» воды.

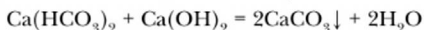
Проблема. Как в домашних условиях избавиться от накипи в электрическом чайнике?

Различают временную и постоянную жёсткость воды. **Временная жёсткость воды** обусловлена присутствием в ней катионов кальция и магния вместе с гидрокарбонатами. Такую жёсткость воды можно устранить простым кипячением:

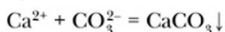


Ионы кальция оказываются связанными с карбонат-ионами в форме осадка — карбоната кальция. Концентрация ионов кальция в воде (в растворе) значительно уменьшается, и она становится мягкой.

Другой способ перевода ионов кальция в осадок — добавление к жёсткой воде известковой воды. В этом случае кислая соль переходит в среднюю:

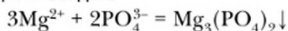


Этот способ едва ли пригоден в быту, но возможны другие доступные варианты осаждения ионов кальция или магния. Например, при взаимодействии жёсткой воды с раствором карбоната натрия выпадает осадок карбоната кальция:



Постоянная жёсткость воды обусловлена наличием в ней катионов кальция и магния вместе с дигидрофосфат-ионами, хлорид-ионами, нитрат-иона-

ми и др. С таким видом жёсткости воды можно справиться только за счёт реакций ионного обмена, в результате которых ионы магния и кальция переходят в осадок:



Применение реакций ионного обмена в качестве метода устранения жёсткости воды получило широкое распространение. В этой методике используется способность некоторых природных и искусственных высокомолекулярных соединений — **ионитов** — обменивать входящие в их состав ионы на ионы, находящиеся в растворе. По характеру обмениваемых ионов среди ионитов различают **катиониты** и **аниониты**. Катионитами являются алюмосиликаты типа цеолитов (например, $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), искусственно приготовленные гидратированные алюмосиликаты (пермутиты), ряд силикатов и др.

Основные понятия

Элементы ПА-группы • Щёлочноземельные металлы • Оксид кальция • Гидроксид кальция • Известковая вода • Жёсткость воды • Иониты

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте основные химические особенности щёлочноземельных металлов.
2. С какими из перечисленных веществ реагирует магний: хлором, водой, серой, фосфором, концентрированной азотной кислотой, этанолом? Составьте уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схемы превращений веществ:
а) кальций → оксид кальция → гидроксид кальция → нитрат кальция → карбонат кальция → оксид кальция → силикат кальция;
б) магний → оксид магния → хлорид магния → нитрат магния → оксид магния → ортофосфат магния;
в) кальций → гидроксид кальция → карбонат кальция → гидрокарбонат кальция → карбонат кальция → оксид кальция.
4. В трёх бюксах без этикеток находятся хлорид кальция, хлорид стронция и хлорид бария. Как, не используя иных реактивов, можно идентифицировать вещества?
5. Суточная потребность человеческого организма в кальции составляет 0,7 г. Массовая доля кальция в коровьем молоке составляет приблизительно 0,13%. Какова масса молока, которое следовало бы ввести в рацион питания человека для удовлетворения потребности организма в кальции в сутки при условии, что человек не получал бы кальций с другими продуктами?
6. Одним из способов промышленного получения кальция является нагревание его оксида с алюминием в вакууме. Вычислите

массы алюминия и негашёной извести с массовой долей оксида кальция 96 %, которые потребуются для получения кальция массой 1 т.



7. Какова жёсткость воды в водоёмах той местности, где вы живёте? Является ли для вас актуальной проблема умягчения воды? Работая в группах, предложите способы умягчения воды. Представьте результаты работы в виде электронной презентации.

Практическая работа 6

Жёсткость воды и способы её устранения

Цель работы: научиться устранять жёсткость воды различными способами.

Ход работы

1. **Получение раствора гидрокарбоната кальция.** Соберите прибор для получения углекислого газа, изображённый на рисунке 56, б. В стакан налейте 20 мл известковой воды. В пробирку поместите кусочки мрамора и добавьте к ним 3–4 мл разбавленной соляной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец трубки опустите в стакан с известковой водой. Обратите внимание на изменения, происходящие в стакане при пропускании газа. Как их объяснить? Раствор гидрокарбоната кальция, получившийся в стакане, является примером воды с карбонатной (временной) жёсткостью. Им можно воспользоваться в дальнейших опытах.

2. **Устранение карбонатной (временной) жёсткости кипячением.** В пробирку налейте 2 мл раствора гидрокарбоната кальция, нагрейте её до кипения и поставьте в штатив. Что наблюдаете? Можно ли воспользоваться кипячением для устранения временной жёсткости?

3. **Устранение временной жёсткости с помощью химических реактивов.** В две пробирки налейте по 1 мл раствора гидрокарбоната кальция. В первую пробирку добавьте 1 мл раствора карбоната натрия, а во вторую — 1 мл известковой воды. Какие изменения наблюдаете? Можно ли использовать эти реактивы для смягчения воды?

4. **Устранение некарбонатной (постоянной) жёсткости воды с помощью реактивов.** В качестве воды с некарбонатной (постоянной) жёсткостью воспользуйтесь раствором хлорида кальция. Повторите с этим раствором реакции из п. 3. Сравните результаты опытов.

5. **Изучение свойств жёсткой воды.** В две пробирки налейте по 1 мл растворов гидрокарбоната кальция и хлорида кальция. Добавьте в каждую

пробирку по 1 мл раствора мыла. Закройте пробирки пробками и встряхните. Что наблюдаете?

Составьте отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите названия опытов, наблюдения, уравнения реакций в ионной форме, названия продуктов реакций и выводы.

Сформулируйте общий вывод о способах устранения жёсткости воды.

§44

Краткая характеристика элементов IIIA-группы. Алюминий и его соединения



Повторите материал об алюминии из учебника химии для 9 класса.

Перечислите химические свойства алюминия.

Какие свойства алюминия делают его одним из важнейших металлов в промышленности и в быту?

В периодической системе III группа подразделяется на IIIA-группу (*p*-элементы) и IIIB-группу (*d*- и *f*-элементы — Sc, Y, La и лантаноиды, Ac и актиноиды). IIIA-группу образуют элементы *бор, алюминий, галлий, индий и таллий* (табл. 59).

Таблица 59. Основные характеристики элементов IIIA-группы

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Конфигурация внешнего электронного слоя
Бор В	0,091	800,6	2,04	$2s^2 2p^1$
Алюминий Al	0,143	577,4	1,61	$3s^2 3p^1$
Галлий Ga	0,139	578,8	1,81	$4s^2 4p^1$
Индий In	0,166	558,3	1,78	$5s^2 5p^1$
Таллий Tl	0,171	589,3	1,62	$6s^2 6p^1$

В IIIA-группе появляется так называемая **вторичная периодичность**. Изменение основных параметров элементов происходит немонотонно. Это обусловлено проникновением внешних *s*-электронов под «экран» *3d*-электронов в атомах галлия и под двойной «экран» *4f*- и *5d*-электронов в атомах таллия. Аналогичная ситуация наблюдается в IVA-группе.

Бор является неметаллическим элементом. В этом отношении он напоминает кремний (проявляется диагональное сходство элементов периодической системы). Для бора характерны соединения, в которых его степень окисления равна +3. Отрицательные степени окисления атомы бора проявляют редко. Высшим оксидом бора является B_2O_3 , имеющий кислотный характер, высшим гидроксидом является борная кислота H_3BO_3 — слабый электролит. Соединения бора с водородом называют **боранами**. Простейшее водородное соединение BH_3 в обычных условиях не существует. Ряд боранов открывает B_2H_6 — **диборан**. По свойствам и по способам получения бораны напоминают силаны.

Алюминий

Важнейшим элементом IIIA-группы является *алюминий*.

Задание. Напишите электронные конфигурации внешнего электронного слоя атома алюминия в стационарном и возбуждённом состоянии.

Алюминий в соединениях трёхвалентен. Степень окисления алюминия в соединениях всегда равна +3. Его высшим оксидом является Al_2O_3 , высший гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — амфотерен. Известно водородное соединение алюминия — гидрид алюминия (алан) AlH_3 — белый порошок.

По распространённости в природе алюминий занимает четвёртое место после кислорода, кремния и водорода и является самым распространённым металлическим элементом на Земле. Основная масса алюминия сосредоточена в *алюмосиликатах*. Продукт разрушения алюмосиликатов — глина, состоящая преимущественно из *каолинита* ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Обычно глина содержит примесь соединений железа, придающую ей бурый цвет. Иногда встречается *белая глина*, или *каолин*, не содержащая этой примеси. Именно поэтому алюминий называли «серебром из глины». Из других минералов наибольшее распространение имеют *бокситы* ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$).

Проблема. Почему, несмотря на широкое распространение в земной коре соединений алюминия, на первом месте среди металлов по объёму производства находится железо?

Алюминий — простое вещество

Кристаллическая решётка алюминия — металлическая, кубическая, гранецентрированная. Химическая связь — металлическая. Алюминий — серебристо-белый металл (из-за тонкой и прочной поверхностной плёнки оксида кажется матово-белым). Его плотность составляет $2,7 \text{ г/см}^3$ (лёгкий металл), он легкоплавкий ($t_{пл} = 660^\circ\text{C}$).

Химические свойства. Алюминий взаимодействует со многими простыми и сложными веществами.

1. Взаимодействие с простыми веществами. Алюминиевый порошок *сгорает в кислороде* с образованием оксида алюминия Al_2O_3 и выделением такого большого количества теплоты, что температура в системе достигает $3000\text{--}3500^\circ\text{C}$. Алюминий обладает высоким сродством к кислороду, и образование этого соединения энергетически выгодно.

При нагревании алюминий легко взаимодействует с *серой*. Алюминиевый порошок реагирует с *галогенами* (для реакции с металлическим иодом требуется катализатор — капля воды или нагревание), легко сгорает в атмосфере хлора. Кусочек алюминия без оксидной плёнки бурно реагирует с бромом. Обе эти реакции идут без нагревания.

При сильном нагревании ($800\text{--}1200^\circ\text{C}$) алюминий (без оксидной плёнки) реагирует с *азотом* с образованием *нитрида* алюминия; при $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ взаимодействует с *углеродом* (графитом) с образованием *карбида* алюминия. Алюминий непосредственно не реагирует с *водородом*, гидрид алюминия получают косвенным путём.

Задание. Запишите уравнения всех перечисленных реакций алюминия с простыми веществами. Рассмотрите эти реакции как окислительно-восстановительные.

2. Взаимодействие со сложными веществами. Алюминий также вступает в окислительно-восстановительные реакции *со сложными веществами*, если механическим образом или амальгамированием снять предохраняющее действие оксидной плёнки. Алюминий энергично взаимодействует с *водой* с выделением водорода, вступает в реакции замещения с *галогеноводородными кислотами*, а также с *разбавленной серной и азотной кислотами* с образованием солей.

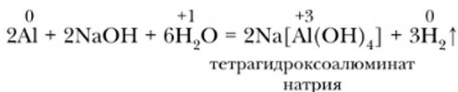
С разбавленной азотной кислотой (2–3 моль/л) алюминий взаимодействует с образованием нитрата алюминия, нитрата аммония и воды, но в качестве окислителя здесь выступает нитрат-ион, а не ион гидроксония.



Задание. Составьте уравнения в электронно-ионной форме, укажите степени окисления окислителей и восстановителей для всех перечисленных реакций.

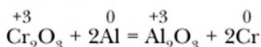
Алюминий не реагирует с *концентрированными азотной и серной кислотами* без нагревания, так как на поверхности металла образуется защитная оксидная плёнка (алюминий пассивируется).

Алюминий энергично взаимодействует и с *растворами щелочей*, разрушающих оксидную плёнку на поверхности алюминия. В результате образуются комплексные соединения алюминия и выделяется водород:



Алюминий восстанавливает катионы менее активных металлов (металлов, стоящих в ряду напряжений правее алюминия) из *растворов солей*. При этом параллельно происходит взаимодействие лишённого оксидной плёнки алюминия с водой.

Вследствие высокого сродства к кислороду алюминий активно восстанавливает многие металлы из оксидов (*алюмотермия*). Эти реакции обычно сопровождаются выделением большого количества тепла и повышением температуры до 1200–3000 °C:



Алюмотермия как метод получения металлов была предложена Н.Н. Бекетовым в 1859 г. Её используют для получения Mn, Cr, V, W, Sr, Ba, в производстве *ферросплавов*.

Получение алюминия. Впервые алюминий был получен в 1825 г. датским физиком Г.Х. Эрстедом (рис. 60).

Основным сырьём для современного промышленного производства алюминия служат бокситы и нефелин, содержащие **глинозём** Al_2O_3 . Алюминий получают электролизом расплава глинозёма в расплавленном **криолите** Na_3AlF_6 , который получают искусственно, проводя реакцию взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$, HF и Na_2CO_3 . Процесс осуществляется в электролизёре, где находится 6–8 % глинозёма и 92–94 % криолита. Последний в ходе электролиза не расходуется.

Электролиз проводится при температуре 800–1000 °C и требует больших энергетических затрат. На получение 1 т алюминия расходуется 13–17 тыс. кВт · ч энергии. Такой расход оправдан только при наличии дешёвой электроэнергии, например от гидроэлектростанции.

На электродах осуществляют следующие процессы:

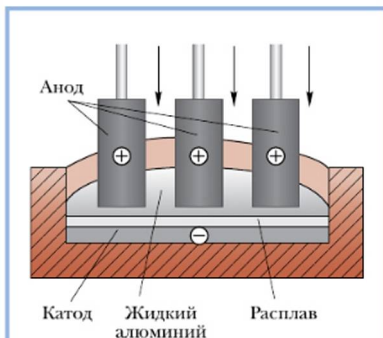


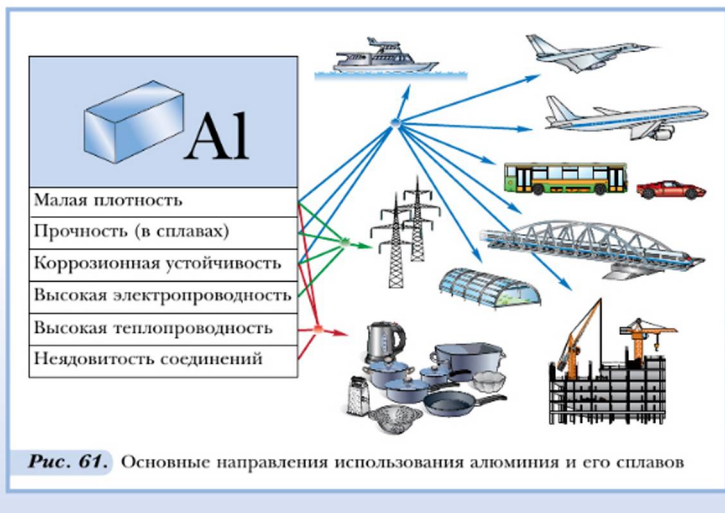
Рис. 60. Схема получения алюминия электролизом расплава Al_2O_3 в Na_3AlF_6

Катод (–) (восстановление): $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^0$

Анод (+) (окисление): $2\text{Al}_2\text{O}_3 - 12\bar{e} \rightarrow 4\text{Al}^{3+} + 3\text{O}_2$

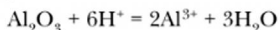
Вторичная реакция на аноде: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ или $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$

Применение алюминия основано на его свойствах. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после чугуна и стали. Сплавы алюминия широко используются в автомобилестроении, судостроении, авиационной технике. Основные направления использования алюминия и его сплавов представлены на рисунке 61.

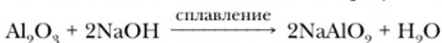


Соединения алюминия. **Оксид алюминия** Al_2O_3 – вещество с атомной кристаллической решёткой, представлен пятью различными модификациями: α , β , γ , δ , ϵ . Чаще других встречается очень твёрдая кристаллическая α -форма оксида алюминия – **корунд**. Высокая прочность связи $\text{Al}-\text{O}$ в этой модификации объясняет химическую стойкость, огнеупорность и твёрдость этого вещества.

При комнатной температуре кристаллическая форма оксида алюминия (корунд) *не реагирует с водой, кислотами, щелочами*. Однако аморфный оксид алюминия проявляет амфотерность, взаимодействуя с кислотами и щелочами:



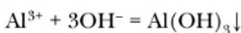
При сплавлении со щелочами образуются безводные металалюминаты:



Применение. Основная область применения Al_2O_3 — производство металлургического алюминия. Кроме того, из оксида алюминия изготавливают огнеупорную и химически стойкую керамику. Разработана технология прозрачной корундовой керамики.

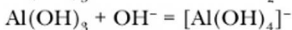
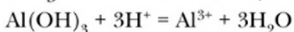
Корунд используется в качестве абразивного материала, так как он по твёрдости уступает лишь алмазу (твёрдость корунда — 9 баллов по шкале Мооса, у алмаза — 10 баллов). Чистый корунд бесцветен, однако примеси в нём оксидов *d*-элементов придают минералу характерную окраску. Например, наличие ионов Cr^{3+} обуславливает красное окрашивание. Красный корунд называют рубином. Ионы Co^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} обуславливают синюю окраску (сапфир), примеси марганца — фиолетовую окраску (аметист). Искусственно выращенные рубины применяются для изготовления лазеров и подшипников для точных механизмов.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — полимерное соединение, имеющее слоистую кристаллическую решётку. В лаборатории его получают из солей алюминия:

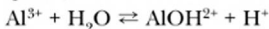


Данное уравнение и указанные формулы условны. Например, осадок включает большое количество молекул воды, и его состав точнее выражает формула $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид алюминия — типичное амфотерное соединение: он *взаимодействует и с кислотами, и с щелочами*:



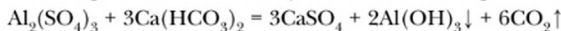
Соли алюминия — это, как правило, бесцветные кристаллические вещества. Из них растворимы в воде нитрат, галогениды (кроме фторида), сульфат и ацетат алюминия (см. таблицу растворимости солей). В водном растворе соли алюминия *легко подвергаются гидролизу* (с кислой реакцией среды):



Проблема. Почему в таблице растворимости отсутствуют сведения о растворимости сульфида, сульфита, карбоната и силиката алюминия?

Хлорид алюминия в больших количествах используется в органическом синтезе в качестве катализатора.

Сульфат алюминия обычно применяется для первичной очистки воды (хлопья гидроксида алюминия увлекают в осадок различные примеси):



Квасцы — двойные соли, имеющие состав: $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M^+ — однозарядный ион (Na^+ , K^+ , NH_4^+ и т. д.), а M^{3+} — трёхзарядный ион (например, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}). Широко распространены алюмокалиевые ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и алюмоаммонийные ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) квасцы.

Основные понятия

Алюминий • Соединения алюминия (оксид, гидроксид, соли) • Корунд • Алумотермия

Вопросы и задания

1. Перечислите, на каких свойствах алюминия основано его использование: а) в самолётостроении; б) в производстве электропроводов; в) в металлургии. Назовите другие области применения алюминия и обоснуйте его использование.
2. С какими из перечисленных веществ реагирует алюминий: хлором, серой, азотом, водой, концентрированной серной кислотой, гидроксидом натрия, хлоридом калия, хлоридом олова (II)? Напишите уравнения возможных реакций, схематически обозначьте переход электронов.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схемы превращений веществ:
алюминий → хлорид алюминия → гидроксид алюминия → оксид алюминия → метаалюминат натрия → нитрат алюминия → оксид алюминия → алюминий.
4. Вычислите массу алюминия, который требуется растворить в избытке раствора гидроксида натрия, чтобы получить водород объёмом 4,48 л (н. у.).
5. Электролитическим методом из 2 т глинозёма (Al_2O_3) удаётся получить 1 т алюминия. Вычислите выход алюминия от теоретически возможного.
6. Сравните алюминий и кремний по реакционной способности и характеру взаимодействия: а) с кислотами; б) со щелочами; в) с растворами солей.
7. В двух склянках без этикеток находятся растворы гидроксида калия и хлорида алюминия. Как без помощи других реактивов идентифицировать вещества? Составьте ионные уравнения реакций.

Исследование свойств соединений алюминия и цинка

Цель работы: исследовать свойства соединений алюминия и цинка.

Ход работы

1. Получение гидроксида алюминия и доказательство его амфотерности. В две пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата или хлорида соли алюминия, аккуратно по каплям добавляйте в каждую пробирку раствор гидроксида натрия (примерно 0,5 мл) до появления белого студенистого осадка. В одну пробирку с осадком добавляйте избыток раствора H_2SO_4 , в другую — избыток раствора $NaOH$. Что наблюдаете?

2. Получение гидроксида цинка и доказательство его амфотерности. Прodelайте аналогичный предыдущему опыт с раствором нитрата, сульфата или хлорида цинка. Сравните результаты опытов 1 и 2 и сделайте вывод.

3. Осаждение гидроксидов цинка и алюминия, получение аммиачного комплекса цинка. В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, в другую — 1 мл раствора соли цинка. К каждой пробе добавьте примерно по 1 мл раствора хлорида аммония и по каплям добавляйте раствор аммиака. Что наблюдаете?

4. Получение фосфатов алюминия и цинка. В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, в другую — 1 мл раствора соли цинка. В обе пробирки добавьте по 1 мл раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Попробуйте растворить полученные осадки сначала в уксусной кислоте, а затем в любой сильной кислоте (например, в соляной).

5. Замещение меди алюминием. В пробирку поместите хлорид меди (II) (примерно 0,5 мл). Растворите хлорид меди (II), добавляя по каплям воду. Что изменится при растворении соли? Получив примерно 2 мл раствора, опустите в него 1–2 гранулы алюминия. Что наблюдаете?

6. Пассивирование алюминия сульфатом меди (II) и его активизация хлоридами. В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди. В раствор опустите 1–2 гранулы алюминия. Отметьте происходящие изменения. К полученной реакционной смеси добавьте 1–2 мл раствора хлорида натрия. Что наблюдаете?

7. Гидролиз солей алюминия. В одну пробирку налейте 1 мл раствора хлорида алюминия, а в другую — 1 мл раствора соли цинка, и добавьте в обе пробирки несколько капель лакмуса. Какова реакция раствора соли алюминия? Какие наблюдаются изменения?

8. Взаимное усиление гидролиза солей алюминия и карбонатов. В пробирку налейте 1 мл хлорида алюминия и добавьте 1 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Повторите опыт, взяв в качестве исходного вещества

растворимую соль цинка. Сравните результаты опытов. Почему нельзя получить карбонат алюминия?

Составьте отчёт, в котором укажите: название опыта, ваши действия, наблюдения, уравнения реакций.

§45

Железо. Соединения железа



Какие особенности можно отметить, анализируя строение электронной оболочки атома железа?

Как используется железо в промышленности и технике?

Железо — химический элемент

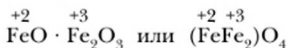
Из *d*-элементов наибольшее распространение и практическое значение имеет железо.

Задание. Охарактеризуйте положение железа в периодической системе. Изобразите электронную формулу и конфигурацию внешнего электронного слоя атома железа.

Радиус атома железа составляет 0,124 нм, значение энергии ионизации — 759,3 кДж/моль, значение электроотрицательности — 1,83 (по Полингу). Наиболее устойчивы электронные конфигурации ионов железа Fe^{2+} ($3d^6 4s^0$) и Fe^{3+} ($3d^5 4s^0$).

В простых веществах атомы железа находятся в степени окисления, равной нулю. В соединениях железо проявляет степени окисления +2 (FeO , Fe(OH)_2 , FeCl_2 , FeSO_4) и +3 (Fe_2O_3 , Fe(OH)_3 , FeCl_3 , $\text{Fe(NO}_3)_3$). Можно окислить железо до степени окисления +6, которую оно проявляет в *ферратах*, например в K_2FeO_4 . Несмотря на существование ферратов калия и бария, *железная кислота* не выделена. Под действием кислот ферраты разлагаются.

Железо образует оксиды FeO и Fe_2O_3 амфотерного характера с явным преобладанием основных свойств. Кроме того, существует двойной оксид железа (II)-железа (III), или *железная окалина*. Формулу этого оксида можно записать следующим образом:

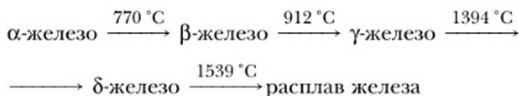


Гидроксиды железа Fe(OH)_2 и Fe(OH)_3 являются слабыми электролитами, проявляют амфотерные свойства, но основные заметно преобладают над кислотными.

Среди металлических элементов железо занимает второе место после алюминия по распространённости в земной коре и составляет 4 % её мас-

сы. К важнейшим рудам железа относят *магнитный железняк*, или *магнетит*, Fe_3O_4 ; *красный железняк*, или *гематит*, Fe_2O_3 ; *бурый железняк*, или *лимонит*, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *шпатовый железняк*, или *сидерит*, FeCO_3 ; *железный колчедан*, или *пирит*, FeS_2 .

Аллотропия и физические свойства железа. Железо образует несколько кристаллических аллотропных модификаций, устойчивых при определённых температурах. В обычных условиях стабильно α -железо. При его нагревании происходит ряд превращений:



Аллотропные модификации железа отличаются друг от друга строением кристаллической решётки (рис. 62) и некоторыми свойствами. Например, $\gamma\text{-Fe}$ в отличие от $\alpha\text{-Fe}$ не намагничивается и хорошо растворяет в себе углерод.

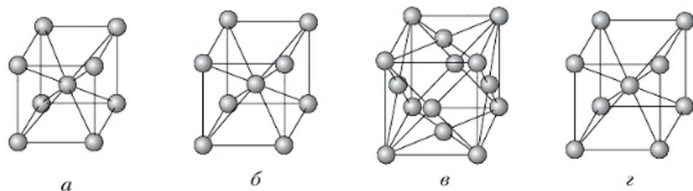


Рис. 62. Расположение атомов железа в кристаллических решётках железа: *a* – α -модификация (решётка кубическая, объёмноцентрированная, длина связи 0,286 нм); *б* – β -модификация (решётка кубическая, объёмноцентрированная, длина связи 0,290 нм); *в* – γ -модификация (решётка кубическая, гранецентрированная, длина связи 0,356 нм); *г* – δ -модификация (решётка кубическая, объёмноцентрированная, длина связи 0,293 нм)

В обычных условиях чистое железо – мягкий, ковкий серебристо-серый металл, тяжёлый ($\rho = 7,87 \text{ г/см}^3$) и тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$). В электрохимическом ряду напряжений металлов железо расположено в его средней части и является *металлом средней активности*.

Химические свойства железа. При нагревании (особенно в измельчённом состоянии) железо взаимодействует с простыми веществами (практически со всеми неметаллами), а также со сложными веществами (табл. 60).

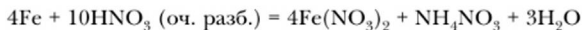
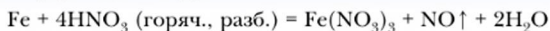
Таблица 60. Химические свойства железа

Химическое свойство	Уравнение реакции	Примечания
Реакция с кислородом (окисление)	$3\overset{0}{\text{Fe}} + 2\overset{0}{\text{O}_2} \xrightarrow{t} (\overset{+2}{\text{Fe}}\overset{+3}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{O}_4})$	В реакции с кислородом (или при нагревании на воздухе) образуется двойной оксид Fe_3O_4
Реакция с галогенами	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$	Фтор и хлор окисляют его до Fe^{3+} , иод – до Fe^{2+} , а в ходе реакции с бромом может образовываться как FeBr_3 , так и FeBr_2
Реакция с серой	$\overset{0}{\text{Fe}} + \overset{0}{\text{S}} \xrightarrow{t} \overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{S}}$ сульфид железа (II)	S как окислитель слабее, чем F_2 , Cl_2 , O_2 . В этом случае железо окисляется до Fe^{2+}
Реакция с водой	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$	Раскалённое железо реагирует с <i>парами воды</i> , при этом образуется двойной оксид железа (II), (III) – железная окалина. Во влажном воздухе в условиях, близких к стандартным, происходит <i>ржавление железа</i> – оно окисляется кислородом
Реакция с кислотами	$2\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	Железо реагирует с <i>кислотами</i> , окисляющими металлы за счёт H^+ , с выделением водорода. При этом атом железа окисляется до +2 (если бы атом железа приобретал степень окисления, равную +3, то водород в момент выделения восстанавливал бы железо до +2)
Реакция с солями	$\overset{0}{\text{Fe}} + \overset{+2}{\text{CuSO}_4} = \overset{+2}{\text{FeSO}_4} + \overset{0}{\text{Cu}}$	Железо реагирует с растворами <i>солей</i> металлов, расположенных в ряду напряжений правее железа (обычно оно окисляется до +2)

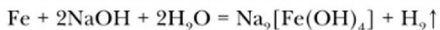


Составьте уравнения реакций окисления железа, взаимодействия с фтором, хлором, бромом и иодом; уравнение реакции железа с соляной кислотой. Обозначьте степени окисления окислителей и восстановителей.

Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо. Но с **разбавленной азотной кислотой** железо взаимодействует. При этом в зависимости от концентрации кислоты и температуры может образоваться $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:



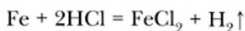
Железо почти не растворяется в щелочах, хотя возможна реакция с кипящим концентрированным (> 50 %) раствором щёлочи:



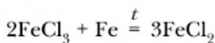
Соединения железа (II). Наиболее распространёнными соединениями железа (II) являются его гидратированные **соли**: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — сульфат железа (II), гептагидрат, или *железный купорос*; $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — сульфат диаммония-железа (II) гексагидрат, или *соль Мора*; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — хлорид железа (II), тетрагидрат. Эти соединения обычно имеют бледно-зелёную окраску, а в безводном состоянии бесцветны.

Соли железа (II) чаще всего получают:

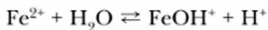
1) при взаимодействии железа с кислотами:



2) восстановлением соединений железа (III) при кипячении в тетрагидрофуране:

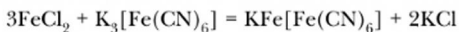


Водные растворы солей железа (II) и нагретые кристаллогидраты подвергаются *гидролизу*, однако он происходит в незначительной степени:



Соединения железа (II) обладают хорошей восстановительной способностью, поэтому удобны для использования в качестве восстановителей в водных растворах.

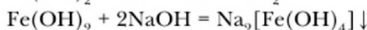
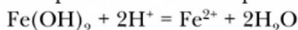
Качественной реакцией на ион Fe^{2+} является взаимодействие солей железа с красной кровяной солью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется малорастворимое соединение с интенсивной синей окраской — гексацианоферрат (III) железа (II)-калия, или **турбиалева синь**:





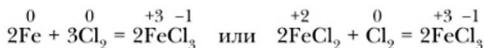
Качественная реакция на ион Fe^{2+} . В пробирку наливаем 3 мл раствора соли железа (II) и по каплям добавляем раствор красной кровяной соли. Для наблюдения опыта используем белый экран.

Гидроксид железа (II) — $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — белое, иногда с зеленоватым оттенком, нерастворимое в воде вещество. Легко окисляется на воздухе, особенно в присутствии влаги (см. *ржавление железа*, табл. 59), проявляет амфотерные свойства, хотя основные свойства преобладают. Так, он реагирует с кислотами и концентрированными щелочами (с кипящим раствором NaOH при $w > 50\%$ в инертной атмосфере, например в атмосфере азота):



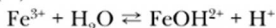
Проблема. Как объяснить способность железа к комплексообразованию?

Соединения железа (III). Соединения железа (III) получают действием сильных окислителей на металлическое железо или соединения железа (II):

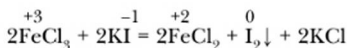


По кислотно-основным свойствам, растворимости, составу и строению кристаллогидратов и другим характеристикам соединения железа (III) близки к соединениям алюминия, что объясняется размерным сходством радиусов ионов Fe^{3+} и Al^{3+} .

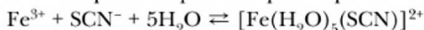
Соли железа (III) подвергаются гидролизу сильнее, чем соли железа (II):



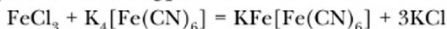
Соли железа (III) могут выступать в роли окислителей:



Одной из качественных реакций на ион Fe^{3+} является взаимодействие с *тиоцианатом* калия (натрия, аммония). Признаком реакции служит образование кроваво-красного раствора комплексного соединения железа:

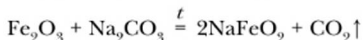
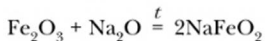


Другой качественной реакцией является взаимодействие с *жёлтой кровяной солью* — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При её добавлении к ионам Fe^{3+} образуется ярко-синий малорастворимый гексацианоферрат (II) железа (III)-калия, или *берлинская лазурь*:



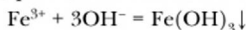
Качественная реакция на ион Fe^{3+} . Техника выполнения аналогична технике выполнения качественной реакции на ион Fe^{2+} .

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — устойчивое соединение (при температуре до 1455°C и атмосферном давлении). Проявляет амфотерные свойства, вступая в реакции с кислотами и щелочами. При сплавлении с основными оксидами или карбонатами щелочных металлов образует **ферриты**:



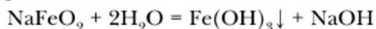
Задание. Оксид железа (III) получают прокаливанием гидроксида или нитрата железа (III). Напишите уравнения реакций.

Гидроксид железа (III) — $\text{Fe}(\text{OH})_3$, вещество бурого цвета, выпадающее в осадок при действии щелочей или водного раствора аммиака на растворы, содержащие ионы Fe^{3+} :



В результате этих реакций образуется гидрат переменного состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид железа (III) — слабое основание. Его амфотерные свойства проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами. При этом образуются ферриты, которые под действием воды могут полностью гидролизываться:



Основные понятия

Железо • Соединения железа (оксиды, гидроксиды, соли)
• Турнбулева синь • Берлинская лазурь • Ферриты

Вопросы и задания

1. Каковы общие особенности строения атомов d -элементов?
2. С какими из перечисленных веществ реагирует железо: серой, водой, разбавленной серной кислотой, соляной кислотой, гидроксидом натрия, кислородом, хлоридом калия, сульфатом меди (II)? Напишите уравнения возможных реакций, схематически обозначьте переход электронов.
3. Напишите уравнения реакций окисления железа фтором, хлором, бромом и иодом. Схематически обозначьте переход электронов. В каких случаях железо окисляется наиболее глубоко? Почему?
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схему превращений веществ:
а) железо \rightarrow хлорид железа (II) \rightarrow гидроксид железа (II) \rightarrow гидроксид железа (III) \rightarrow оксид железа (III) \rightarrow железо;

б) железо \rightarrow хлорид железа(III) \rightarrow гидроксид железа(III) \rightarrow сульфат железа(III) \rightarrow железо \rightarrow оксиды железа(III) и железа(II) \rightarrow железо \rightarrow карбид железа(III).

5. В четырёх колбах без этикеток находятся растворы сульфата железа(III), сульфата железа(II), сульфата натрия и вода. Как идентифицировать эти вещества? Составьте ионные уравнения реакций.

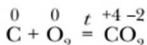
Производство чугуна и стали

(Дополнительный материал к § 45)

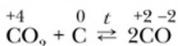
Железо — основной металл по объёму производства и потребления. Практически весь объём добываемого железа используется в виде сплавов. Отрасль промышленности, производящая железо и его сплавы, — **чёрная металлургия**. Источник получения железа — **железная руда**, основными компонентами которой являются минералы — соединения железа: Fe_3O_4 (магнетит, или магнитный железняк), Fe_2O_3 (гематит, или красный железняк), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (лимонит, или бурый железняк); FeS_2 (пирит, или железный колчедан, он же — серный колчедан). Пирит сначала обжигают (см. производство серной кислоты), а огарок (Fe_2O_3) используют в производстве чугуна.

Продуктами металлургического производства являются чугун и сталь. **Чугун** — сплав железа с углеродом, в котором массовая доля углерода составляет более 2 %, а также имеются примеси кремния, фосфора, серы и марганца. Сталь — сплав железа с углеродом, в котором массовая доля углерода составляет менее 2 %.

Производство чугуна осуществляют в **доменных печах** (домнах). Домну загружают сначала коксом (восстановителем), а затем послойно — агломератом и коксом. **Агломерат** — это определённым образом подготовленная руда, спечённая с **флюсом**, веществом, позволяющим избавиться от тугоплавких соединений, присутствующих в руде. Подогретый и обогащённый кислородом воздух вдувается через специальные отверстия (фурмы) в верхнюю часть горна печи, где встречается с раскалённым коксом. В нижней части домны кокс сгорает, образуя CO_2 :



Затем углекислый газ поднимается вверх, проходит сквозь слои накаливаемого кокса, взаимодействует с ним и превращается в CO :



Благодаря тому что в горне сохраняется высокая температура, горение кокса и образование монооксида углерода происходит очень быстро.

Доменной печи придают такую форму (профиль), чтобы образующиеся внизу газы равномерно распределялись как по горизонтальному сечению, так и по высоте печи, омывая непрерывно движущиеся сверху плавильные материалы. Их загружают в печь порциями через засыпной аппарат (рис. 63). Данный аппарат устроен так, чтобы доменные газы не могли вырваться при загрузке печи в атмосферу. Герметичность обеспечивается за счёт того, что плавильные материалы поступают сначала в верхнюю воронку, а из неё при опускании конуса — в нижнюю. При опорожнении нижней воронки сообщение с атмосферой закрыто конусом верхней воронки.

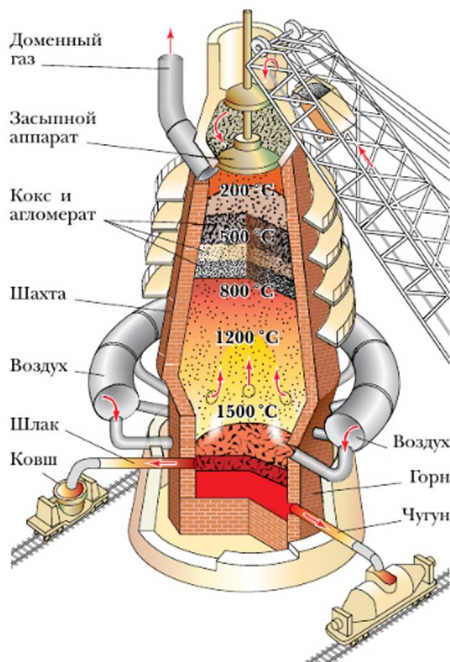
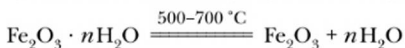
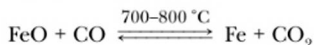
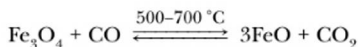
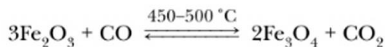


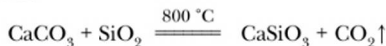
Рис. 63. Схема устройства доменной печи

Руда последовательно претерпевает следующие превращения:



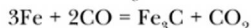
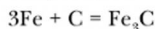


В руде присутствует пустая порода, образованная главным образом тугоплавким кремнезёмом (SiO_2). Для превращения его в легкоплавкие соединения к руде добавляется флюс. Обычно это известняк. При взаимодействии его с кремнезёмом образуется силикат кальция, который легко отделяется в виде шлака:



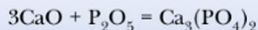
При восстановлении руды железо оказывается в твёрдом состоянии. Постепенно оно опускается в более горячую часть печи, становится жидким, и тогда в нём сравнительно хорошо растворяется углерод. При кристаллизации такого раствора образуется чугун — сплав железа с углеродом. Затем чугун тоже плавится и стекает в нижнюю часть домны, а жидкие шлаки собираются на поверхности чугуна, предохраняя его от окисления. Чугун и шлаки периодически выпускают через особые отверстия.

Чугун обладает высокой хрупкостью из-за большого содержания в нём карбида железа, или цементита (Fe_3C), который образуется в результате побочных реакций:



В чугуне содержатся примеси серы и фосфора. Сера ухудшает текучесть чугуна и вызывает **красноломкость стали** — хрупкость при нагревании до температуры красного каления. Фосфор вызывает **хладноломкость стали** — хрупкость при обычной температуре.

Процесс получения стали из чугуна заключается в уменьшении содержания углерода в сплаве и возможно более полном удалении примесей — серы и фосфора, а также в доведении содержания кремния, марганца и других элементов до требуемых пределов. Для удаления из сплава части углерода последний окисляют до CO и CO_2 и удаляют из реакционной зоны. Кремний, марганец, хром и другие металлы, окисляясь, переходят в шлак в виде SiO_2 , MnO и т. д. Для наилучшего удаления примесей серы и фосфора в чугун добавляют известняк или известь. Сера, содержащаяся в чугуне в виде FeS , и образовавшийся при окислении P_2O_5 реагируют с оксидом кальция (CaO). Образующиеся сульфид и фосфат кальция переходят в шлак:



Характеристика отдельных *d*-элементов и их соединений



Как меняется химическая активность *d*-элементов в подгруппах с увеличением порядкового номера элементов?

Как меняются кислотно-основные свойства у оксидов и гидроксидов *d*-элементов с увеличением их степеней окисления?

Хром, марганец, медь, серебро, цинк, ртуть как элементы

Одним из изученных нами *d*-элементов является железо. Рассмотрим свойства некоторых других *d*-элементов и их соединений. Из множества *d*-элементов остановим свой выбор на тех из них, которые играют большую роль в повседневной жизни, имеют важное промышленное значение. Основные параметры этих элементов приведены в таблице 61.

Таблица 61. Основные параметры некоторых *d*-элементов

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Конфигурация внешнего электронного слоя
Cr	0,127	652,7	1,66	$3d^5 4s^1$
Mn	0,130	717,4	1,55	$3d^5 4s^2$
Fe	0,126	759,3	1,83	$3d^6 4s^2$
Cu	0,128	754,4	1,90	$3d^{10} 4s^1$
Ag	0,144	731,0	1,93	$4d^{10} 5s^1$
Zn	0,133	906,4	1,65	$3d^{10} 4s^2$

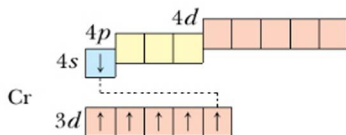


Укажите положение перечисленных *d*-элементов в периодической системе. В атомах каких из этих элементов полностью заполнен *d*-подуровень?

В невозбуждённых атомах меди, серебра, хрома и золота наблюдается явление «провала» электрона. Рассмотрим это явление на примере атома хрома.

Ожидаемая конфигурация внешнего электронного слоя атомов хрома — $3d^4 4s^2$. Если на *d*-подуровень попадёт ещё один электрон, то этот подуровень будет наполовину завершён, возникает более устойчивая конфигурация. Это

происходит за счёт перемещения одного электрона с $4s$ -подуровня. Поэтому реальная электронная конфигурация атомов хрома $3d^5 4s^1$:



Явление «провала» электрона характерно и для некоторых других d -элементов. В атомах девяти d -элементов — Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au — на внешнем энергетическом уровне всего один s -электрон, а в атомах Pd вообще нет электронов на внешнем энергетическом уровне ($4d^{10} 5s^0$).

Наиболее характерные степени окисления рассматриваемых нами d -элементов приведены в таблице 62.

Таблица 62. Характерные степени окисления d -элементов в соединениях

Элемент	Характерные степени окисления и примеры соединений	Элемент	Характерные степени окисления и примеры соединений
Cr	+2 CrO, CrCl ₂ , CrSO ₄ +3 Cr ₂ O ₃ , CrCl ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ +6 CrO ₃ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	Cu	+1 Cu ₂ O, CuCl +2 CuO, CuCl ₂ , CuSO ₄
Mn	+2 MnO, MnCl ₂ , MnSO ₄ +4 MnO ₂ , MnO(OH) ₂ +7 Mn ₂ O ₇ , KMnO ₄	Ag	+1 Ag ₂ O, AgCl, AgNO ₃
Zn	+2 ZnO, ZnSO ₄ , Na ₂ [Zn(OH) ₄]	Hg	+1 Hg ₂ Cl ₂ +2 HgO, HgCl ₂

Хром в степени окисления +2 встречается реже и легко окисляется.

Относительно марганца можно сказать, что встречаются соединения со степенью окисления марганца +6, например манганат калия — K₂MnO₄. Существуют и соединения, в которых марганец находится в степени окисления +3 (MnO(OH), Mn₂O₃) и +5 (Na₃MnO₄).

Медь чаще всего проявляет степень окисления +2, соединения со степенью окисления меди +1 неустойчивы и легко окисляются. В очень редких случаях медь и серебро могут находиться в степени окисления +3.

Ртуть может иметь степень окисления +1 в соединениях, имеющих связь —Hg—Hg— (например, Hg_2Cl_2).

Распространённость перечисленных элементов в природе приведена в таблице 63.

Таблица 63. Распространение в природе меди, серебра, хрома и марганца

Элемент	Содержание в земной коре, массовые доли в %	Основные минералы
Cr	0,02	Хромит $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
Mn	0,09	Пиролюзит MnO_2 , родохрозит MnCO_3
Cu	0,01	Халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , куприт Cu_2O , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$
Ag	0,00001	Аргентит Ag_2S
Zn	0,011	Сфалерит (цинковая обманка) ZnS , цинковый шпат ZnCO_3
Hg	0,000015	Киноварь HgS . <i>Примечание: ртуть встречается и в самородном состоянии</i>

Хром, марганец, медь, серебро, цинк и ртуть как простые вещества

Физические свойства. Среди этих металлов медь, серебро и хром относятся к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения. Основные параметры перечисленных металлов приведены в таблице 64.

Медь — красный, мягкий, ковкий металл, имеет высокую тепло- и электропроводность. Электрическая проводимость меди в 1,7 раза выше алюминия, в 6 раз выше железа и лишь немного уступает электропроводности серебра. *Серебро* — белый, тяжёлый, пластичный металл. Имеет самую высокую среди всех металлов тепло- и электропроводность. *Хром* — металл серебристо-белого цвета с металлическим блеском. *Марганец* — серебристо-белый или светло-серый металл, более твёрдый и хрупкий по сравнению

Таблица 64. Некоторые физические параметры меди, серебра, хрома, марганца, цинка и ртути

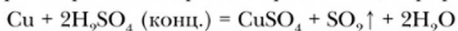
Металл	Тип кристаллической решётки	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см ³	Стандартный электродный потенциал процесса M^{2+}/M^0 , В
Cr	Кубическая объёмноцентрированная	1890	2680	7,19	-0,85
Mn	Комбинированная	1245	2080	7,4	-1,179
Cu	Кубическая гранецентрированная	1084	2540	8,9	0,34
Ag	Кубическая гранецентрированная	962	2170	10,5	0,799 (Ag/Ag ⁺)
Zn	Гексагональная	419	907	7,1	-0,763
Hg	Гексагональная	-39	357	13,55	0,854

с железом. *Цинк* — серебристо-белый металл. При комнатной температуре хрупок, но при нагревании до 100–150 °C приобретает пластичность. *Ртуть* при обычных условиях жидкая — это единственный жидкий при обычных условиях и самый легкоплавкий металл.

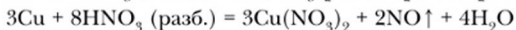
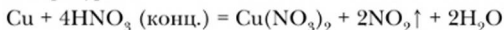
Химические свойства. Рассмотрим химические свойства простых веществ, образованных этими *d*-элементами.

Медь относится к малоактивным металлам. При нагревании медь реагирует с кислородом, например медная пластинка при нагревании покрывается чёрным налетом — оксидом меди. Медный порошок (или медная проволока) при нагревании сгорает в хлоре. С влажным хлором медь реагирует даже при комнатной температуре. Медный порошок (или медная проволока) при нагревании реагирует с серой (образуется Cu₂S).

Медь не реагирует с водой, соляной и разбавленной серной кислотами, но растворяется в горячей серной концентрированной кислоте:



Медь растворяется и в азотной кислоте. При этом какой из продуктов восстановления азота преобладает — зависит от концентрации кислоты и температуры:



Медь обладает достаточно высокой стойкостью к коррозии, но во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, она покрывается зелёным налётом основного карбоната (патиной):



Серебро — малоактивный (благородный) металл. Не реагирует с кислородом, водой, разбавленными соляной и серной кислотами. Чернеет в присутствии влажного сероводорода. Серебро реагирует с хлором, бромом, иодом и серой при нагревании, растворяется в азотной кислоте, реагирует с концентрированной серной кислотой.



Составьте уравнения вышеперечисленных реакций серебра.

Хром — металл, поверхность которого покрыта очень тонкой (и поэтому прозрачной) плёнкой оксида. Она очень устойчива, поэтому хром является одним из самых коррозионно-стойких металлов. Даже во влажном воздухе он совершенно не изменяется. Хром не реагирует с холодной водой, щелочами, пассивируется в азотной кислоте.

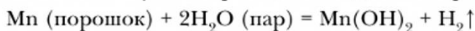
Разбавленная соляная и серная кислоты реагируют с хромом только после разрушения этой оксидной плёнки с образованием солей хрома (II). При нагревании в мелкоизмельченном состоянии хром реагирует с кислородом. При этом образуется оксид хрома (III), в котором хром находится в устойчивой степени окисления.



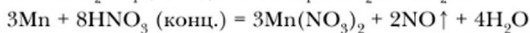
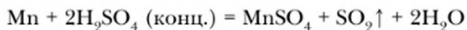
Составьте уравнения реакций хрома: а) с кислородом; б) с разбавленной серной кислотой.

Марганец легко окисляется на воздухе, образуя при температуре выше 800 °C окалину, состоящую из внутреннего слоя MnO и внешнего слоя Mn_3O_4 . Однако при температуре ниже 450 °C образуется преимущественно MnO_2 .

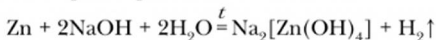
Марганец легко взаимодействует с галогенами (при этом получаются соли MnHal_2 розового цвета), при нагревании марганец реагирует с серой. Марганец очень медленно реагирует с холодной водой, быстрее — при нагревании. Легко вступает в реакцию с водяным паром:



Марганец реагирует с разбавленными кислотами, вытесняя водород, при этом образуются соли марганца (II). В концентрированных серной и азотной кислотах на холоду марганец пассивируется, но растворяется в горячих кислотах с образованием соответственно SO_2 и NO :



Цинк — химически активный металл. Легко реагирует с галогенами, при нагревании взаимодействует с кислородом и серой. Цинк растворяется в кислотах, а при нагревании и в щелочах:



Цинк активно взаимодействует с азотной кислотой и концентрированной серной с образованием солей цинка, воды и продуктов восстановления азота и серы соответственно. Так, в результате реакции цинка с очень разбавленной азотной кислотой можно получить нитрат аммония — происходит глубокое восстановление азота.



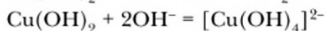
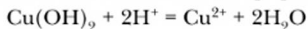
Составьте уравнения реакций взаимодействия цинка с галогенами, кислородом, серой, разбавленной серной кислотой. Напишите уравнение реакции окисления цинка разбавленной азотной кислотой, учитывая, что преобладающим продуктом восстановления азота является нитрат аммония. Поставьте коэффициенты либо методом электронного баланса, либо методом полуреакций.

Ртуть — малоактивный металл. Ртуть взаимодействует со многими металлами с образованием особых сплавов — амальгам. Амальгамы обычно жидкие или тестообразные. Их можно получить растиранием, а иногда и просто перемешиванием металла со ртутью.

Ртуть взаимодействует и со многими неметаллами, причём с серой и иодом даже при обычных условиях. Жидкая ртуть устойчива на воздухе и в воде, хотя и не покрыта защитной оксидной плёнкой. Это свойство ртути соответствует высокому значению её стандартного электродного потенциала.

Соединения меди, серебра, хрома, цинка и ртути

Оксиды меди — Cu_2O (кристаллы тёмно-красного цвета), CuO (порошок чёрного цвета). **Гидроксид меди (II)** $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — ярко-голубой кристаллический или светло-голубой аморфный осадок. Проявляет амфотерные свойства, но основные свойства заметно преобладают. Растворяется как в кислотах, так и в концентрированных щелочах:



Вспомните, для распознавания органических веществ каких классов используется гидроксид меди (II). Запишите соответствующие уравнения реакций.

Оксид серебра Ag_2O — твёрдое вещество тёмно-коричневого цвета, при нагревании разлагается. Проявляет амфотерные свойства, реагирует

с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, растворяется в гидрате аммиака с образованием комплексного соединения серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (реагент в реакции «серебряного зеркала»).

? Вспомните, для распознавания органических веществ каких классов используется **аммиачный раствор оксида серебра — реактив Толленса**. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Нитрат серебра AgNO_3 — кристаллы белого цвета. Хорошо растворим в воде и не подвергается гидролизу. Используется для проведения качественной реакции на галогенид-ионы:

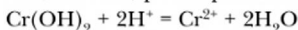
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ (белый творожистый осадок, растворим в аммиаке);

$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$ (жёлтый кристаллический осадок, нерастворим в аммиаке).

Бромид серебра AgBr — кристаллы светло-жёлтого цвета. Бромид серебра используется в фотографии, входит в состав светочувствительного слоя фотоплёнки.

В соединениях **хрома** его степень окисления может быть различной: +2, +3, +6. Все соединения хрома окрашены (название элемента от греч. *chrōma* — «цвет»). Соединения хрома(VI) токсичны, в отличие от соединений хрома(III)!

Гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ имеет основной характер. Не реагирует со щелочами, растворяется в кислотах:



Соли хрома(II) являются хорошими восстановителями, на воздухе неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха:



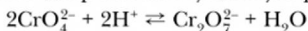
Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — вещество серо-зелёного цвета, проявляет амфотерные свойства, реагирует и с кислотами, и со щелочами.

? Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить гидроксид хрома(III) и доказать его амфотерность. Учтите, что при растворении гидроксида хрома в щелочах образуется гидроксокомплекс, в котором координационное число хрома — 6.

Оксид хрома (VI) CrO_3 — кристаллическое вещество тёмно-красного цвета, сильный окислитель, легкорастворимо в воде с образованием хромовых кислот:



Хромовая H_2CrO_4 и **двуххромовая** $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты существуют только в водных растворах. Им соответствуют соли — хроматы CrO_4^{2-} (жёлтого цвета) и дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевого цвета). В растворах между хроматами и дихроматами существует равновесие:



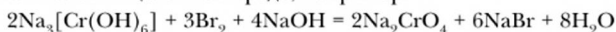
Поэтому в кислой среде более устойчивыми являются *дихроматы*, а в щелочной — *хроматы*. Если к раствору хромата калия или натрия (жёлтого цвета) добавить серную кислоту, то окраска раствора становится оранжевой за счёт перехода хроматов в дихроматы.

Хроматы и дихроматы широко используются в лабораторной практике как окислители. Например, одним из лабораторных способов получения хлора является взаимодействие концентрированной соляной кислоты с дихроматом калия. При восстановлении хроматов и дихроматов обычно образуются соединения хрома (III).



Составьте уравнения реакции взаимодействия дихромата калия: а) с сульфитом калия в кислой среде (серная кислота); б) с концентрированной соляной кислотой. Составьте схему электронно-ионного баланса этих реакций.

Хроматы образуются из соединений хрома(III) при действии сильных окислителей в щелочной среде, например:



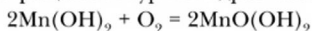
На примере соединений хрома можно проследить, как с повышением степени окисления элемента возрастают кислотные свойства образующих их оксидов и гидроксидов.

Марганец образует с кислородом ряд оксидов: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 , Mn_3O_4 (или $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$).



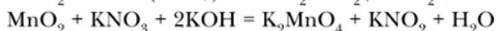
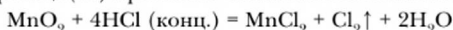
Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца с повышением его степени окисления?

Оксид марганца (II) MnO — серо-зелёные кристаллы. Его можно получить при разложении карбоната марганца MnCO_3 или при восстановлении диоксида марганца MnO_2 водородом. Оксид марганца (II) — основной оксид, растворяется в кислотах. Ему соответствует **гидроксид марганца** $\text{Mn}(\text{OH})_2$ — основной гидроксид. Это белый осадок, который на воздухе быстро буреет, превращаясь в бурый гидрат оксида марганца (IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



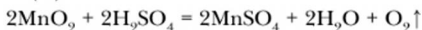
Соединение $\text{MnO}(\text{OH})_2$ легко разлагается на соответствующий оксид MnO_2 и воду.

Оксид марганца (IV) MnO_2 — наиболее устойчивый оксид марганца. В природе это наиболее распространённое соединение марганца. Оксид марганца (IV) проявляет окислительно-восстановительную двойственность:

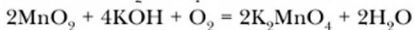


Оксид марганца (IV) — амфотерное соединение. При его взаимодействии с сильными кислотами образуются неустойчивые соли марганца (IV), в кото-

рых марганец сравнительно легко восстанавливается до соединений марганца (II):

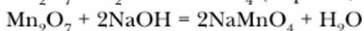


Сплавление оксида марганца (IV) со щелочами в присутствии кислорода или окислителей приведёт к образованию тёмно-зелёных солей марганцевистой кислоты H_2MnO_4 — манганатов:




Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — тёмная маслянистая жидкость. Оксид марганца (VII) гигроскопичен, термически неустойчив, является сильным окислителем. В контакте с Mn_2O_7 бумага и спирты воспламеняются.

Оксид марганца (VII) проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами:




Марганцовая кислота HMnO_4 известна только в водных растворах, это сильная кислота ($K_a = 2 \cdot 10^2$). Соли марганцевой кислоты — перманганаты — кристаллические вещества тёмно-фиолетового цвета (кроме AgMnO_4 — белый), хорошо растворимы в воде. Большое практическое значение имеет перманганат калия KMnO_4 . Это кристаллы почти чёрного цвета с фиолетовым оттенком. Растворы перманганата калия имеют красно-фиолетовую окраску, обусловленную ионами MnO_4^- .

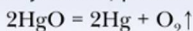
Перманганат калия — сильный окислитель в растворе и при спекании. Он широко используется как окислитель в лабораторной практике. Состав продуктов его восстановления зависит от среды (см. § 24).

 Составьте уравнение реакции термического разложения перманганата калия. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится эта реакция? Составьте схему электронного баланса. Где используется эта реакция?

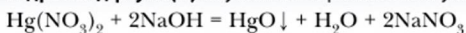
Оксид и гидроксид цинка — нерастворимые в воде вещества, амфотерны. Оксид цинка используется для приготовления белой краски — цинковых белил.

 Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить гидроксид цинка и доказать его амфотерность. Учтите, что при растворении гидроксида цинка в щелочах образуется гидроксокомплекс, в котором координационное число цинка — 4.

Оксид ртути (II) — вещество ярко-красного или жёлтого цвета. Термически неустойчив, разлагается при температуре 450 °С:



Гидроксид ртути (II) неустойчив и разлагается уже в момент образования:



Атомы ртути могут соединяться друг с другом, образуя группу —Hg—Hg—. Степень окисления каждого из атомов в этой группе +1. Ртуть в степени окисления +1 легко окисляется и переходит в более устойчивое состояние +2. Например, дихлорид ртути (историческое название этого соединения — кáломель) окисляется хлором до хлорида ртути(II) — сулемы:



Галогениды ртути(II) в твёрдом состоянии имеют молекулярную кристаллическую решётку, их растворимость снижается от хлорида к иодиду, фторид ртути(II) полностью гидролизуеться.

Сульфид ртути(II) является пигментом красной краски киновари, которая использовалась для написания икон. **Теллурид ртути** HgTe — один из компонентов для изготовления приёмников инфракрасного излучения и термоэлектрических генераторов.

Соединения ртути чрезвычайно токсичны, как и пары самой ртути.

Основные понятия

d-Элементы • Соединения d-элементов (оксиды, гидроксиды)

Вопросы и задания

- ▲ 1. Определите электронные конфигурации атомов хрома, марганца, меди и серебра. Какие особенности в распределении электронов можно отметить для хрома, меди и серебра?
- ▲ 2. Опишите свойства хрома, марганца, меди и серебра как простых веществ.
- 3. Какие из перечисленных далее гидроксидов амфотерны: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$? Запишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность тех гидроксидов, которые вы выбрали.
- 4. Заполните следующую таблицу.

Реагент	Уравнения осуществимых реакций			
	с хромом	с марганцем	с медью	с серебром
O_2				
S				
H_2O				
HCl				
HNO_3 (конц.)				
NiCl_2				

- 5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схему превращений веществ:
- а) медь \rightarrow оксид меди(II) \rightarrow сульфат меди(II) \rightarrow медь \rightarrow нитрат меди(II) \rightarrow оксид меди(II) \rightarrow медь \rightarrow хлорид меди;
- б) серебро \rightarrow нитрат серебра \rightarrow иодид серебра \rightarrow серебро \rightarrow \rightarrow сульфат серебра;
- в) хром \rightarrow хлорид хрома(II) \rightarrow хлорид хрома(III) \rightarrow гидроксид хрома(III) \rightarrow гексагидроксохромат(III) натрия \rightarrow хромат натрия \rightarrow \rightarrow дихромат натрия \rightarrow сульфат хрома(III) \rightarrow хром;
- г) карбонат марганца(II) \rightarrow оксид марганца(II) \rightarrow марганец \rightarrow \rightarrow сульфат марганца(II) \rightarrow гидроксид марганца(II) \rightarrow оксид марганца(IV) \rightarrow марганат калия \rightarrow перманганат калия \rightarrow сульфат марганца(II) \rightarrow марганец.
- 6. Составьте уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом натрия: а) в присутствии разбавленной азотной кислоты; б) в нейтральной среде; в) в присутствии гидроксида калия.
- 7. В четырёх колбах без этикеток находятся растворы: сульфат меди(II), нитрат серебра, хлорид хрома(III), хромат натрия и дихромат натрия. Можно ли идентифицировать эти вещества, не используя химические реакции? Как идентифицировать вещества химическим способом? Составьте ионные уравнения реакций.

Практическая работа

8

Соединения меди и железа

Цель работы: получить соединения меди и железа и познакомиться с их свойствами.

1. Получение соединений меди и изучение их свойств

Ход работы

1.1. Получение гидроксида меди(II). В пробирку налейте 1 мл раствора CuSO_4 и добавьте по каплям раствор NaOH (или KOH). Что наблюдаете?

1.2. Основные и кислотные свойства гидроксида меди(II). Полученный гидроксид меди(II) растворите в соляной кислоте, прибавляя её по каплям. В соответствии с описанием опыта 1 получите гидроксид меди(II). Подберите количества реагентов так, чтобы высота осадка в пробирке составляла примерно 0,5–1 см. Получите у преподавателя концентриро-

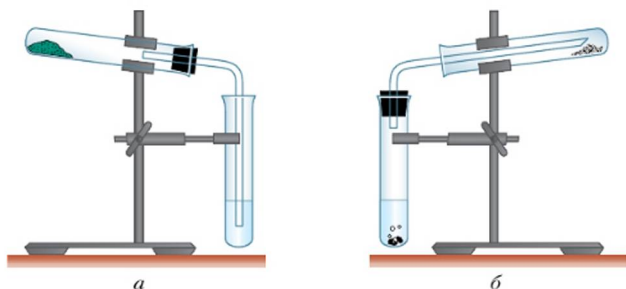


Рис. 64. Приборы: *а* — для разложения малахита; *б* — для восстановления оксида меди (II) водородом

ванный раствор гидроксида калия. Добавьте несколько капель к осадку и встряхните пробирку со смесью. Будьте осторожны, *едкий раствор щёлочи может вызвать химический ожог!*

1.3. Получение основной соли меди(II) и аммиачного комплекса меди(II). В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте 1–2 капли раствора аммиака. По каплям приливайте раствор аммиака до избытка. Отметьте все изменения, которые при этом происходят.

1.4. Качественная реакция на многоатомные спирты. Получите гидроксид меди(II) — см. п. 1. К полученному осадку добавьте 1–2 мл глицерина и встряхните смесь. Что наблюдаете?

1.5. Разложение гидроксида меди(II) и взаимодействие продукта разложения с кислотами. Получите гидроксид меди(II) согласно описанию в п. 1.1 и нагрейте пробирку с гидроксидом в пламени спиртовки. Затем охладите её. Что при этом наблюдаете? К охлаждённой смеси добавляйте по каплям серную или соляную кислоту. Какие вы видите изменения?

1.6. Качественная реакция на глюкозу. Получите гидроксид меди(II) так, как это описано в п. 1. Добавьте к нему 1–2 мл раствора глюкозы. Нагрейте полученную смесь в пламени спиртовки. Опишите ряд изменений.

1.7. Разложение малахита (гидрокарбоната меди(II)) при нагревании. В сухую пробирку поместите примерно 1 г малахита. Соберите прибор, как показано на рисунке 64, *а*. В пробирку-приёмник налейте 1–2 мл известковой воды. Нагревайте пробирку с малахитом в пламени спиртовки до появления изменений.

1.8. Восстановление меди из оксида меди(II) водородом. Чёрный порошок оксида меди(II) разделите на две порции. Одну порцию оставьте в нагретой пробирке. Аккуратно введите в неё газоотводную трубку прибора для

получения водорода (рис. 64, б). Пропускайте водород, нагревая оксид меди (II). Отметьте происходящие изменения.

2. Получение соединений железа и изучение их свойств

Ход работы

2.1. Получение гидроксида железа(II) и изучение его отношения к кислотам. Налейте в пробирку 1 мл свежеприготовленного раствора сульфата железа(II). Добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? Добавьте к смеси 2–3 мл соляной кислоты. Какие произошли изменения?

2.2. Окисление гидроксида железа(II) пероксидом водорода. Получите гидроксид железа(II) (см. п. 2.1). Добавьте к осадку 1–2 мл пероксида водорода. Наблюдайте изменения.

2.3. Получение турбулевой сини. В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата железа(II). К раствору добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдаете?

2.4. Получение гидроксида железа(III). В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия. Отметьте изменения. Добавьте к смеси 2–3 мл серной кислоты. Что наблюдаете?

2.5. Осаждение гидроксида железа(III) аммиаком. В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте по каплям раствор аммиака до появления признаков реакции. Добавьте избыток раствора аммиака. Что изменилось?

2.6. Получение берлинской лазури. В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте несколько капель раствора жёлтой кровяной соли — $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте появление каких-либо признаков реакции.

2.7. Получение тиоцианокompлекса железа (качественная реакция на Fe^{3+}). В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте несколько капель раствора тиоцианата калия.

2.8. Смещение равновесия реакции образования тиоцианокompлекса железа. Образование фторидного комплекса. Разбавьте полученный в п. 2.7 раствор дистиллированной водой (добавьте 5–7 мл) и разделите его на три порции. К первой порции добавьте ещё несколько капель раствора роданида аммония (калия). Ко второй порции добавьте раствор хлорида калия. К третьей порции добавьте раствор фторида натрия. Наблюдайте изменения окраски растворов.

Оформите отчёт о работе, в котором укажите название опыта, ваши действия, наблюдения, уравнения реакций и выводы.

Сплавы металлов и их практическое значение (Дополнительный материал к главе 8)

Чистые металлы находят применение сравнительно редко — в тех случаях, когда используют их специфические свойства, например Zr — как конструкционный материал в атомной технике, Ge — в электронике, Hg — в производстве термометров, манометров и других приборов, Ag — в изготовлении электрических контактов. Гораздо чаще металлы применяют в виде сплавов.

Сплавы — это химические системы, состоящие из двух или более компонентов, в том числе металлов и неметаллов, свойства которых близки к свойствам металлов (например, полуметаллов — бора, углерода, кремния, мышьяка).

В расплавленном состоянии металлы обычно смешиваются друг с другом с образованием однородной жидкой фазы. После затвердевания сплав может представлять собой однородный **твёрдый раствор** (например, сплав серебра с золотом). Может образоваться механическая смесь кристаллов исходных компонентов (сплав сурьмы со свинцом). Иногда в сплаве могут присутствовать кристаллы **интерметаллических соединений**, образуемых исходными металлами (в сплавах магния с оловом, меди с цинком). Возможны случаи, когда, уже находясь в твёрдом состоянии, исходные компоненты обнаруживают ограниченную взаимную растворимость, то есть когда каждый из них может принять в свою кристаллическую решётку лишь некоторое количество другого компонента в зависимости от температуры. В этом случае сплав двух металлов будет представлять собой смесь двух твёрдых растворов. Бывают и жидкие сплавы, например сплав натрия и калия в молярном соотношении 1:2 при комнатной температуре (используется в лабораторной практике в качестве сильного восстановителя).

Благодаря разнообразию фазового состава, размеров кристаллов, образующих фазы, их взаимной ориентации и сцеплению между собой, разнообразию физико-химических свойств отдельных кристаллов, свойства сплавов несравненно более разнообразны, чем свойства чистых металлов. Поэтому среди сплавов можно подобрать такой, который наилучшим образом соответствует тем или иным требованиям. В настоящее время в технике используются тысячи различных сплавов (табл. 65).

Помимо обычного способа приготовления сплавов (сплавления исходных компонентов), существуют и другие способы их получения. В некоторых случаях удаётся получить сплавы одновременным электрохимическим восстановлением двух металлов (так называемые **электрохимические сплавы**).

Существуют сплавы с весьма специфическими свойствами. Ещё с древних времён известны сплавы ртути с другими металлами — амальгамы. При ком-

Таблица 65. Сплавы металлов и области их применения

Название сплава	Элементный состав (массовая доля, %)	Применение
Бронза алюминиевая Бронза монетная Бронза оловянная	Al – 10, Cu – 90 Zn – 1, Sn – 4, Cu – 95 Zn – 2, Sn – 6, Cu – 92	Машиностроение и декоративное литьё Чеканка монет, медалей Машиностроение и изготовление декоративных изделий
Дюралюмин	Mg – 0,5, Mn – 0,5, Cu – 5, Al – 94	Авиационное
Золото зубное Золото монетное	Au – 58, Ag – 28–14, Cu – 14–28 Au – 90, Cu – 10	Стоматология (зубные протезы) Чеканка монет
Латунь	Cu – 65–90, Zn – 35–10	Машиностроение и изготовление декоративных изделий
Манганин	Cu – 82,5, Ni – 1,5, Mn – 16	Изготовление проволок и лент для электротехнической промышленности
Нихром	Ni – 80, Cr – 20	Изготовление нагревательных элементов и проволоки для электротехнической промышленности
Припой	Sn – 50, Pb – 50	Пайка изделий из железа
Свинец аккумуляторный	Pb – 94, Sb – 6	Аккумуляторы (аккумуляторные пластины)
Серебро монетное	Cu – 10, Ag – 90	Чеканка монет
Сталь арматурная Сталь инструментальная Сталь нержавеющая	Ni – 1–4, Cr – 0,5–2, Fe – 98–95 Cr – 2–4, Mo – 6–7, Fe – 95–90 Ni – 8–20, Cr – 10–20, Fe – 80–60	Изготовление железобетона Изготовление инструментов Изготовление кухонной посуды

натной температуре амальгамы могут быть твёрдыми или жидкими, в зависимости от состава. Амальгамы щелочных металлов ведут себя во многих отношениях подобно свободным щелочным металлам, например реагируют с водой, образуя водород и раствор щёлочи, но реакция идёт менее бурно. Поэтому амальгамы щелочных металлов удобно применять в качестве восстановителей. Золото и серебро легко и быстро растворяются в ртути. Эту особенность используют в так называемом **амальгамном способе извлечения металлов** (золота и серебра) из горных пород, а также в старинных способах **золочения и серебрения**.

В большинстве случаев амальгаму можно получить растиранием или перемешиванием порошка металла со ртутью.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию сплавов с особыми свойствами. Например, изготавливаются **слоистые сплавы**, состоящие из чередующихся слоёв кристаллов алюминия и соединения Al_2Cu . Для их создания применяют процессы **направленной кристаллизации**.

В 90-е гг. XX в. были получены довольно многочисленные сплавы с **эффектом памяти**. Классический пример — сплав никеля с титаном, на котором в 1963 г. был впервые обнаружен этот эффект. Если изделию из такого сплава придать какую-либо форму при температуре выше некоторой определённой отметки, затем охладить до температуры ниже отметки и деформировать (например, свернуть проволоку в спираль), то при нагревании изделия выше температуры отметки оно вернётся к своей первоначальной форме (спираль распрямится). Иными словами, изделие из такого сплава «вспоминает» ту форму, которую ему придали при температуре выше температуры отметки, и самопроизвольно возвращается к ней. Эффект памяти используется на практике в температурных датчиках и некоторых конструкциях, «работающих» при определённой температуре.

Сравнительно недавно получены так называемые **сверхпластичные сплавы**. В некотором интервале температур они в какой-то мере ведут себя подобно стеклу или карамели, нагретым до температуры размягчения. Так, сплав свинца с оловом может обнаруживать сверхпластичность при комнатной температуре. Такое поведение у металлов, имеющих в противоположность стеклу определённую температуру плавления и потому резко переходящих из твёрдого в жидкое состояние, оказалось весьма неожиданным. Изделия из сверхпластичных сплавов можно сильно растягивать, из таких сплавов, как из стеклянной массы, можно выдувать шары. Например, шары можно сделать из сплава цинка с алюминием при температуре в несколько сот градусов. Сейчас известны уже десятки сплавов с такими свойствами.

Выводы

1. Металлы составляют большую часть элементов периодической системы. Их атомы имеют 1–3 электрона на внешних энергетических уровнях. Простые вещества — металлы являются восстановителями в химических реакциях. Большинство из них — твёрдые вещества, обладающие металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводимостью.
2. Щелочные металлы — элементы IA-группы, щёлочноземельные металлы — кальций, стронций, барий и радий. Электронные конфигурации их внешнего электронного слоя ns^1 и ns^2 соответственно.
3. Соединения щелочных и щёлочноземельных металлов носят преимущественно ионный характер. Их оксиды — типичные основные соединения, гидроксиды — щёлочи.
4. Алюминий — *p*-элемент. Оксид и гидроксид алюминия амфотерны. Алюминий реагирует со многими неметаллами: галогенами, серой, углём (при нагревании) и кислородом. Очищенный от оксидной плёнки алюминий реагирует с водой с образованием гидроксида и водорода. Растворяется в кислотах и в щелочах, но пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами.
5. Железо, хром, марганец, медь, цинк, серебро и ртуть являются *d*-элементами, валентными в их атомах являются электроны внешнего *s*-подуровня и предвнешнего *d*-подуровня. Причём для хрома и меди характерен «провал» электрона.
6. С повышением степени окисления *d*-элементов основные свойства их оксидов и гидроксидов ослабевают, а кислотные усиливаются.
7. Сплавы алюминия (дюралюмин, силумин), железа (чугун, сталь), меди и цинка находят широкое практическое применение.

§47

Сравнительные характеристики металлов и неметаллов, соединений металлов и неметаллов



Какие элементы относят к металлам, а какие — к неметаллам?
Каковы основные характеристики металлов и неметаллов?
Как свойства элементов зависят от строения их атомов?

Вы уже знаете, что все элементы периодической системы подразделяются на металлы и неметаллы. **Металлы** – все *s*-, *d*-, *f*- и некоторые *p*-элементы. Более 80 % элементов-металлов занимают левый нижний угол периодической таблицы. К металлам относят более 80 элементов. **Неметаллы** – *p*-элементы. Они расположены в IIIA–VIIIA-группах периодической системы, в правом верхнем углу периодической таблицы, границы которого определяются условной диагональю Be – At (рис. 65). Металлы и неметаллы заметно различаются по свойствам (табл. 66). Существуют элементы, которые обладают свойствами как металлов, так и неметаллов. Например, одна из аллотропных модификаций мышьяка – **серый мышьяк** – обладает металлическим блеском и электрической проводимостью, однако он хрупок и образует

The diagram shows a periodic table with the following classifications:

- Metals (Металлы):** Indicated by a bracket above the first two columns (Li, Be; Na, Mg; K, Ca; Rb, Sr; Cs, Ba; Fr, Ra).
- Nonmetals (Неметаллы):** Indicated by a bracket above the last six columns (H, He; Ne; Ar; Kr; Xe; Rn).
- s-элементы (s-elements):** Indicated by a bracket below the first two columns.
- p-элементы (p-elements):** Indicated by a bracket below the last six columns.
- d- and f-элементы (d- and f-elements):** Indicated by a bracket to the left of the central block (transition metals and lanthanides/actinides).
- Нобельные газы (Noble gases):** Indicated by a bracket to the right of the last column (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Рис. 65. Металлы и неметаллы в периодической системе

Таблица 66. Характерные свойства металлов и неметаллов

Характерные свойства	Металлы	Неметаллы
Число электронов на внешнем электронном уровне атома	Обычно 1–2, реже 3 (Al, Ga и др.) и 4 (Sn, Pb и др.)	От 4 до 8 (иногда меньше – В-группы)
Простые вещества в ОВР	Восстановители	Большинство – окислители
Оксиды	Основные, амфотерные, редко кислотные; имеют ионные и атомные кристаллические решётки; оксиды щелочных и щелочноземельных металлов при растворении в воде образуют щёлочи	Кислотные, большинство – ковалентные соединения; в твёрдом виде состоят из молекулярных и атомных кристаллов; в результате взаимодействия с водой кислотных оксидов образуются кислоты
Гидроксиды	Основания или амфотерные гидроксиды. Редко – кислоты	Кислоты

соединения, характерные для неметаллов. Вторая аллотропная форма – *жёлтый мышьяк* – обладает характерными свойствами металла.

Типичными неметаллическими свойствами обладают 10 химических элементов: H, C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I. Элементы B, Si, As, Se, Te, At относят к неметаллам, хотя они отчасти проявляют и металлические свойства. Некоторые простые вещества, соответствующие неметаллам, например кремний и селен, являются полупроводниками.

К неметаллам относят и элементы VIIIA-группы – благородные газы. Долгое время считалось, что они не образуют химических соединений. Однако впервые в 1962 г. было получено соединение ксенона: $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$, а впоследствии были получены соединения криптона, радона и другие соединения ксенона.

Таким образом, к неметаллам принято относить 22 элемента из известных в настоящее время.

Задание. Каковы особенности водородных соединений металлов и неметаллов? Сравните строение и свойства этих веществ, объясните причины их различия и выделите их особенности.

Проведём сравнение простых веществ — металлов и неметаллов — по их физическим и химическим свойствам (табл. 67).

Таблица 67. Важнейшие свойства металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
1	2
Металлическая связь в кристаллах (металлическая решётка): валентные электроны обобществлены всеми атомами кристалла	Ковалентные связи между атомами в молекулах или кристаллах, свободных электронов почти нет
Физические свойства	
Ковкие и пластичные в твёрдом состоянии	Хрупкие, в кристаллическом состоянии имеют различную твёрдость
Металлический блеск	Металлический блеск не характерен (за исключением кристаллов Si, I ₂ и др.), различная окраска
Хорошо проводят тепло и электричество	Плохо проводят тепло и электричество
Химические свойства	
<p>Восстановители. Восстановительная способность уменьшается в периодах слева направо, увеличивается в главных подгруппах сверху вниз, в водных растворах зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений.</p> <ul style="list-style-type: none"> Взаимодействуют с простыми веществами — неметаллами: <p>а) галогенами: $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$ б) кислородом: $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$ в) серой: $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{FeS}$ г) водородом: $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$ д) углеродом: $\text{Ca} + 2\text{C} \xrightarrow{t} \text{CaC}_2$</p> <ul style="list-style-type: none"> Взаимодействуют со сложными веществами: <p>1) водой (щелочные и щёлочноземельные металлы):</p>	<p>Как окислители взаимодействуют:</p> <ul style="list-style-type: none"> С металлами и водородом: $\text{N}_2 + 3\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Mg}_3\text{N}_2$ $\text{S} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S}$ <ul style="list-style-type: none"> С неметаллами, имеющими более низкую электроотрицательность: $5\text{S} + 2\text{P} = \text{P}_2\text{S}_5$ <ul style="list-style-type: none"> С некоторыми сложными веществами: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ <p>Как восстановители взаимодействуют:</p> <ul style="list-style-type: none"> С кислородом и фтором: $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{S} + 3\text{F}_2 = \text{SF}_6$

1	2
$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ 2) разбавленными кислотами (металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода): $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ 3) растворами солей менее активных металлов: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ 4) вытесняют некоторые металлы из их оксидов (металлотермия): $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	<ul style="list-style-type: none"> • Со сложными веществами-окислителями: $\text{S} + 6\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $6\text{P} + 5\text{KClO}_3 = 5\text{KCl} + 3\text{P}_2\text{O}_5$ $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{t} 3\text{CO}_2 + 4\text{Fe}$ $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

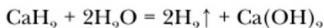
Водородные соединения простых веществ — металлов и неметаллов. В отличие от металлов для неметаллов характерно образование устойчивых водородных соединений типа ЭH_x . Часто они образуются при непосредственном взаимодействии неметаллов с водородом. Исключение составляют фосфор и кремний, их водородные соединения получают косвенным путём. Водородные соединения неметаллов в обычных условиях являются газами, за исключением воды, которая закипает при 100°C .

Кроме метана CH_4 (а также других углеводородов) и силана SiH_4 , водородные соединения неметаллов хорошо растворимы в воде. При растворении в воде галогеноводородов и водородных соединений серы, селена и теллура образуются кислоты, а при растворении аммиака и фосфина — основания.

Вода, сероводород и метан — это три важнейших природных водородных соединения неметаллов.

Как окислитель водород участвует только в реакциях с активными щелочными и щёлочноземельными металлами, которые при нагревании в атмосфере водорода образуют бесцветные кристаллические ионные гидриды со степенью окисления -1 (NaH , CaH_2 и др.). Степень окисления -1 для водорода не характерна, и при малейшей возможности водород стремится вернуться в своё устойчивое состояние. Этим объясняется непрочность гидридов и их высокая реакционная способность.

Гидриды рубидия и цезия воспламеняются в сухом воздухе. При высокой температуре гидриды разлагаются на металл и водород, при действии воды восстанавливают из неё водород (в прошлом эту реакцию использовали для заполнения аэростатов водородом):



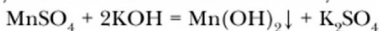
Проблема. Почему оксиды и гидроксиды некоторых металлов могут иметь не только основной, но и кислотный характер?

Оксиды и гидроксиды металлов. Все металлы образуют *оксиды* с общей формулой Me_xO_y . Оксиды образуются *при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом*, за исключением благородных металлов. В воде растворяются только оксиды щелочных и щёлочноземельных металлов. Основные и амфотерные оксиды всех остальных металлов с водой не взаимодействуют и в ней не растворяются.

Основные оксиды образованы наиболее типичными металлами и взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами. *Амфотерные оксиды* взаимодействуют и с кислотами, и с основаниями. Металлы, проявляющие переменную степень окисления, образуют и основные, и кислотные, и амфотерные оксиды. С повышением степени окисления металла основной характер его оксидов ослабляется, а кислотный — усиливается. Например:

CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
основный	амфотерный	кислотный

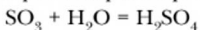
Гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов — типичные основания. Они растворимы в воде. Их растворы называют *щелочами*. Гидроксиды большинства других металлов являются основаниями, не растворимыми в воде. Как правило, в этих гидроксидах металлы имеют степени окисления +1, +2, +3, например $Mn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$. В отличие от щелочей эти основания нельзя получать непосредственным взаимодействием соответствующих оксидов с водой. Их получают из растворимых солей:



Амфотерным оксидам металлов соответствуют амфотерные гидроксиды: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др.

Задание. Докажите амфотерность гидроксида хрома (III). Предложите план экспериментального исследования этого соединения.

Оксиды и гидроксиды неметаллов. Все неметаллы, кроме благородных газов, образуют *кислотные оксиды*. Вместе с тем такие оксиды, как SiO_2 , CO , N_2O и NO , являются *несолеобразующими оксидами*, то есть не проявляют ни кислотных, ни основных свойств. Кислотные оксиды называют ангидридами кислот («ангидрид» — без воды). Кислотные оксиды (кроме SiO_2), как правило, растворяются в воде, образуя гидроксиды (кислоты), например:



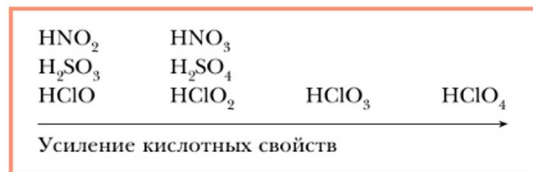
Степени окисления неметаллов в ангидриде и в соответствующей ему кислоте равны. Оксиды неметаллов при нормальных условиях могут

находиться в разном агрегатном состоянии.



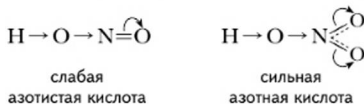
Кислоты – гидроксиды неметаллов, обычно являются жидкостями или твёрдыми веществами (твёрдыми, например, являются ортофосфорная, кремниевая, борная), а также лимонная, уксусная и многие другие *органические кислоты*. Большинство *неорганических кислот* растворимо в воде. Нерастворимой является, например, кремниевая кислота. Многие органические кислоты с большой молекулярной массой являются нерастворимыми.

По степени диссоциации различают *сильные* и *слабые кислоты*. К первым относят, например, серную и азотную кислоты, ко вторым – сернистую, угольную и др. Если неметалл образует несколько кислородсодержащих кислот, то сила этих кислот возрастает с увеличением степени окисления неметалла:



В чём причина усиления кислотных свойств гидроксидов при увеличении степени окисления центрального атома неметалла?

При увеличении числа атомов кислорода в молекуле кислоты полярность связей между атомами кислорода и атомом кислотообразующего элемента увеличивается. Это приводит к увеличению полярности связи $\text{H} \rightarrow \text{O}$, и диссоциация молекул с образованием ионов водорода облегчается:



Соли — соединения металлов и неметаллов. Из всех соединений металлов самое большое значение имеют их *соли*, так как именно они играют важ-

ную роль в природных процессах и находят применение в промышленности. Некоторые соли известны давно и носят тривиальные названия (например: NaCl — поваренная (каменная) соль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль) или минералогические (например: ZnS — цинковая обманка, PbS — свинцовый блеск, HgS — киноварь).

Металлы могут входить в состав солей не только в виде *катионов*, но и в *составе анионов кислотных остатков*, как, например, в NaAlO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Это возможно для тех металлов, гидроксиды которых обладают амфотерными или кислотными свойствами.

Очень важным физическим свойством солей является их *растворимость*. Все соли натрия и калия, а также все нитраты, иодиды, бромиды и хлориды других металлов за редким исключением *растворимы в воде*. Большинство фосфатов, карбонатов и сульфидов *нерастворимы в воде*.

Кроме солей, состоящих из катиона металла и аниона кислотного остатка, большую роль в природе и в жизни человека играют *комплексные соли* (см. § 17). На основе многих искусственно получаемых комплексных соединений изготавливают лекарства, витамины, пищевые консерванты, косметические препараты.

Основные понятия

Металлы • Неметаллы • Соединения металлов и неметаллов (оксиды, гидроксиды, кислоты, соли)

Вопросы и задания

1. Рассмотрите положение металлов и неметаллов в периодической системе элементов. Дайте сравнительную характеристику строения атомов металлов и неметаллов.
2. Как изменяются сродство к электрону, электроотрицательность, восстановительные и окислительные свойства металлов и неметаллов в периодах и группах? Сформулируйте закономерности этих изменений и поясните примерами.
3. Назовите несколько комплексных соединений и запишите их формулы. Какое место в их составе занимают атомы металлов и неметаллов?
4. Приведите примеры оксидов и гидроксидов типичных металлов и неметаллов и сравните их химические свойства.

Основные классы неорганических соединений и взаимосвязи между ними



Какие важнейшие классы неорганических и органических соединений вы знаете? Приведите примеры.

Напишите формулы и названия оксидов, соответствующих следующим гидроксидам: LiOH , HClO , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , HAsO_3 , HNO_2 , Al(OH)_3 .

Определите степень окисления кислотообразующего элемента, составьте графические формулы и укажите названия следующих кислот: H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , HClO_2 , HClO_4 .

Какие амфотерные гидроксиды вы знаете? Укажите особенности их поведения в кислой и щелочной средах.

Природа химических веществ явилась основой для деления их на **неорганические** и **органические соединения**. Такая классификация основана на том, что с давних времён неорганические вещества получали из минералов, входящих в состав земной коры, а органические — из растений, тканей животных, а также из угля, торфа, нефти. С развитием органического синтеза список известных органических соединений значительно пополнился более сложными, в том числе несуществующими в природе соединениями.

Следует отметить, что все вещества подчиняются общим законам химии, их свойства объясняются с позиций общих современных теорий независимо от принадлежности к тому или иному классу.

Многообразие неорганических веществ представлено на рисунке 66.

Оксиды

Оксиды — это соединения какого-либо химического элемента и кислорода, в которых его степень окисления -2 . Различают оксиды солеобразующие (основные, амфотерные, кислотные) и неспециализирующие.



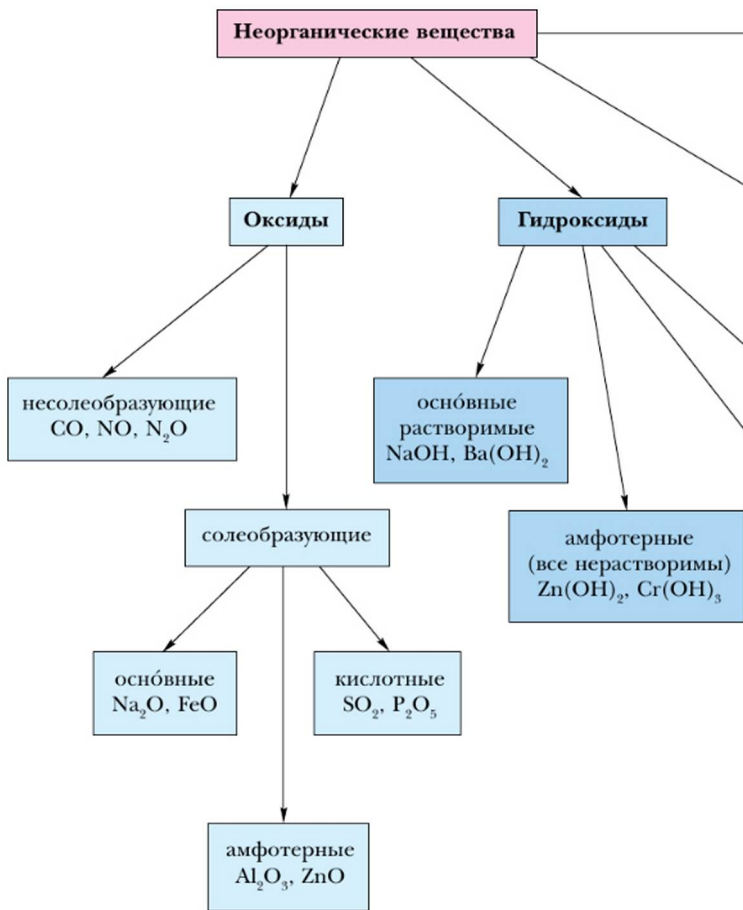
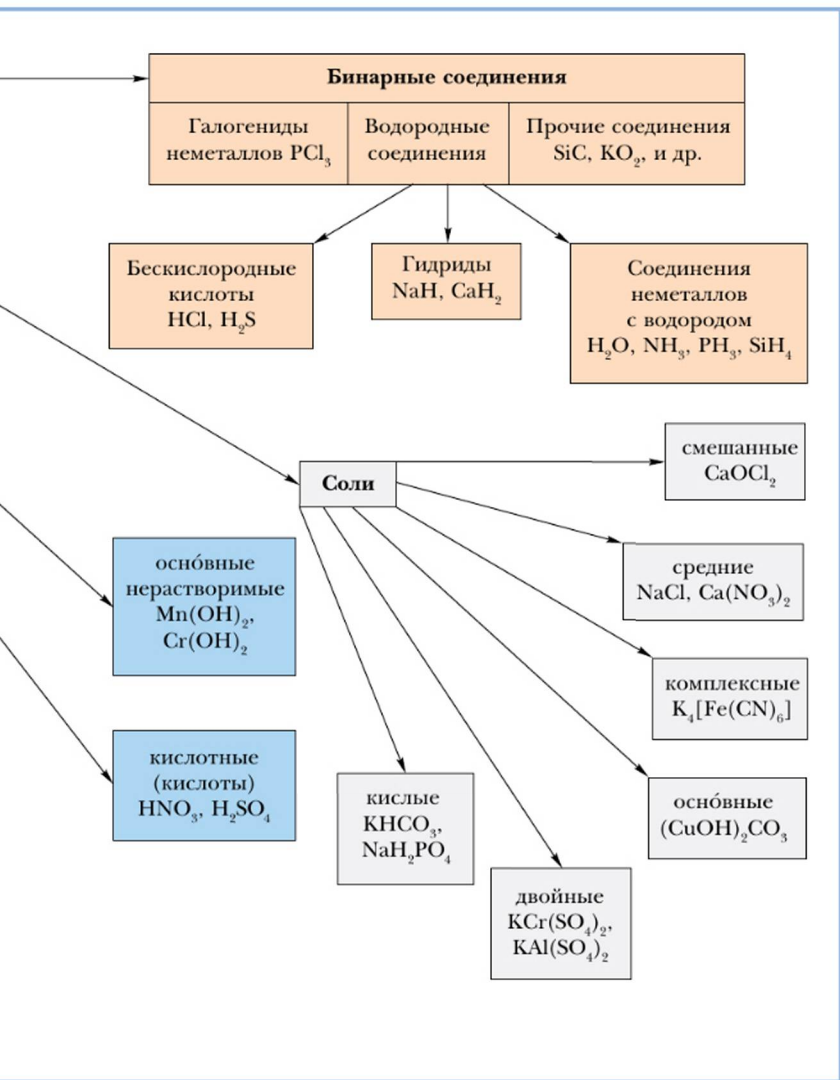


Рис. 66. Многообразие неорганических веществ



Задание. Вспомните свойства основных, кислотных, амфотерных оксидов и перечислите основные химические реакции, в которых они участвуют.

Основные способы получения оксидов. Вы уже заметили, что химические реакции, отражающие свойства веществ, одновременно являются и способами получения соединений того или иного класса. Существует несколько способов получения оксидов, которые представлены в таблице 68.

Таблица 68. Способы получения оксидов

Способ получения	Примеры
Непосредственное взаимодействие металлов и неметаллов с кислородом	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$
Разложение солей и гидроксидов	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
Окисление сложных веществ	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{Pt}]{} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Окисление или восстановление других оксидов данного элемента	$4\text{FeO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$

Гидроксиды

Основания — это гидроксиды металлов, при диссоциации образующие в качестве анионов только гидроксид-ионы OH^- . Основания — акцепторы протонов. По способности диссоциировать основания разделяют на сильные и слабые.

Кислоты — это соединения, при диссоциации образующие в качестве катионов только катионы водорода H^+ (ионы гидроксония — H_3O^+). Кислоты — доноры протонов. По способности диссоциировать они подразделяются на сильные и слабые.

Амфотерные гидроксиды — это гидроксиды, способные образовывать соли при взаимодействии как с кислотами, так и со щелочами. Иначе говоря, амфотерные гидроксиды — *амфолиты* — могут быть донорами или акцепторами протонов в зависимости от среды. Амфотерные соединения являются слабыми электролитами.

Способы получения гидроксидов зависят от их свойств (табл. 69).

Таблица 69. Способы получения гидроксидов

Виды гидроксидов	Способ получения	Примеры
Щёлочи	Растворение щелочных и щёлочноземельных металлов и их оксидов в воде	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$
Нерастворимые основания	Действие щелочей на растворимые соли металлов	$2\text{KOH} + \text{FeSO}_4 = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$
Бескислородные кислоты	Взаимодействие неметаллов (галогенов, серы, селена) с водородом	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
Оксо-кислоты	Растворение кислотных оксидов в воде	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
Слабые кислоты	Вытеснение слабых кислот из соответствующих солей более сильными кислотами	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Летучие кислоты	Вытеснение летучих кислот менее летучими	$2\text{NaCl} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \xrightarrow{t} 2\text{HCl} \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Амфотерные гидроксиды	Взаимодействие солей с эквивалентным количеством щёлочи (при избытке щёлочи образующийся осадок растворяется)	$\text{ZnSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$

Важнейшие свойства гидроксидов отражены в таблице 70.

Соли

Соли — сложные вещества, в водных растворах диссоциирующие с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка. Соли — это наиболее многочисленный класс неорганических соединений.

Соли делят на *средние* (Na_2CO_3), *кислые* (NaHCO_3) и *основные* ($\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$).

Таблица 70. Свойства гидроксидов основного, кислотного и амфотерного характера

Основания	Кислоты	Амфотерные гидроксиды
Твёрдые; щёлочи растворимы в воде, остальные — нерастворимы	Большинство — жидкости, растворимые в воде	Твёрдые вещества, нерастворимые в воде
Взаимодействия		
<p><i>С кислотами:</i></p> $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{MgOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С кислотными оксидами:</i></p> $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$ $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С растворимыми солями (реагируют щёлочи):</i></p> $3\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$ <p><i>С металлами:</i></p> $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ <p><i>Разложение при нагревании:</i></p> $\text{Mn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$	<p><i>С основаниями:</i></p> $2\text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С основными оксидами:</i></p> $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С амфотерными оксидами:</i></p> $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С амфотерными гидроксидами:</i></p> $3\text{HNO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p><i>Со средними и основными солями:</i></p> $2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{HNO}_3 + \text{CuOHNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С металлами, расположенными в ряду напряжений левее водорода:</i></p> $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$	<p><i>С кислотами и основаниями:</i></p> $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ <p style="text-align: right;">сплавление</p> $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} (\text{тв.}) \xrightarrow{\quad} \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С кислотными и основными оксидами:</i></p> $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{SO}_3 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{CaO} \xrightarrow{t} \text{CaPbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>Разложение при нагревании:</i></p> $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

В зависимости от способности к растворению в воде различают *растворимые* (NaCl), *малорастворимые* (Ag_2SO_4) и *нерастворимые* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) соли.

Задание. Вспомните и перечислите важнейшие физические и химические свойства солей.

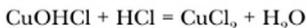
Большинство солей — вещества белого цвета. Некоторые соли окрашены, например: CoCl_2 имеет розовый оттенок, CuS — чёрный цвет, а NiSO_4 — зелёный цвет. Многие соли щелочных металлов, нитраты и другие хорошо растворимы в воде. *Все соли — сильные электролиты*, в том числе и те, которые плохо растворяются в воде.

Проблема. Как объяснить, что все соли — сильные электролиты независимо от их растворимости?

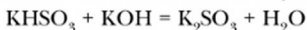
Соли взаимодействуют со многими неорганическими веществами: металлами, щелочами, кислотами, другими солями.

Задание. Приведите примеры этих взаимодействий. Запишите уравнения реакций, укажите их тип и условия протекания.

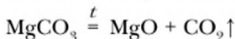
Основные соли взаимодействуют с кислотами:



Кислые соли взаимодействуют со щелочами:



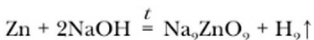
Многие соли разлагаются при нагревании:



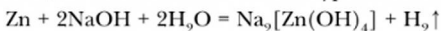
Получение солей. Основными способами получения солей являются реакции взаимодействия. Существует примерно 10 разных видов таких взаимодействий.

Задание. Приведите примеры разных способов получения солей. Запишите уравнения реакций, указывая условия их протекания.

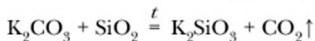
Некоторые соли образуются при действии щелочей на металлы, оксиды и гидроксиды которых являются амфотерными:



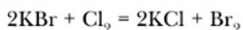
С водными растворами щелочей реакция идёт с образованием комплексных соединений в соответствии с уравнением:



Соли нелетучих кислот можно получить при сплавлении солей летучих кислот с кислотными оксидами, соответствующими нелетучим кислотам:



Взаимодействие щелочей с галогенами и галогенидов с галогенами тоже приводит к образованию солей:



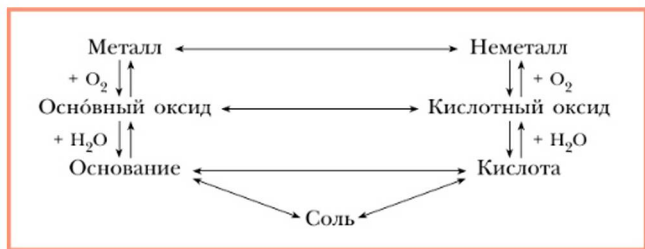
Задания

1. Объясните, почему реакция между KCl и Br₂ с образованием KBr не происходит (вспомните, как изменяется окислительная активность галогенов от фтора к йоду)?
2. Запишите полные и сокращённые ионные уравнения реакций получения солей, протекающих в водных растворах.

К настоящему времени количество известных неорганических веществ, их классов и групп значительно возросло. Кроме кислородных соединений, существуют знакомые вам гидриды, халькогениды, интерметаллические и комплексные соединения и др. Более полная классификация неорганических веществ представлена на схеме (см. рис. 66).

Генетические связи основных классов неорганических соединений

Классы соединений находятся в тесной взаимосвязи, в том числе их объединяют **генетические связи**, раскрывающие происхождение (генезис) веществ, их родство. Генетические связи между классами неорганических соединений отражают получение веществ одного класса из веществ другого класса.



Задание. Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих данную схему. Укажите, в каких случаях невозможно осуществить переходы от одних классов к другим.

Основные понятия

Классификация неорганических и органических соединений • Оксиды • Основания • Кислоты • Амфотерные гидроксиды • Соли • Генетические связи основных классов неорганических соединений

Вопросы и задания

- ▲ 1. Составьте графические формулы гидроксидов, соответствующих следующим оксидам: CrO , CrO_3 , MnO , SO_2 , Cs_2O , Mn_2O_7 , ZnO , Al_2O_3 . Классифицируйте гидроксиды, формулы которых вы составили.
- ▲ 2. С какими из веществ — Na_2SO_4 , S , Br_2 , Fe_2O_3 , H_2SO_4 (конц.) — реагирует алюминий? Напишите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.
- 3. Как с помощью одного реактива различить хлорид натрия, хлорид магния и хлорид алюминия? Напишите уравнения реакций.
- 4. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
б) $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P}$
Назовите вещества, классы, к которым они относятся, и укажите типы реакций. Для реакций в растворах электролитов составьте ионные уравнения.
- 5. К 10 г смеси магния и его оксида прилили раствор соляной кислоты. Какова массовая доля оксида магния в смеси, если объём выделившегося газа составил 7,84 л (н. у.)?

Распространение химических элементов в природе, роль некоторых элементов в растительном и животном мире

(Дополнительный материал к главе 9)

Все живые существа, в том числе человек, находятся в тесном контакте с окружающей средой. Пищевые продукты и питьевая вода способствуют нахождению в организме практически всех химических элементов, которые постоянно поступают в ткани и выводятся из них. Элементы, необходимые для

построения клеток организма и жизнедеятельности, называются **биогенными**. По содержанию в живых клетках их делят на **макроэлементы** (содержание 10^{-2} % и выше), **микроэлементы** (содержание 10^{-3} – 10^{-5} %) и ультрамикроэлементы (содержание 10^{-6} % и ниже).

По выполняемым функциям среди биогенных элементов выделяют **органогенные элементы** — основу живых систем (C, O, H, N, P, S), **элементы, обеспечивающие электролитный баланс** (Na, K, Ca, Mg и др.), и **регуляторы** — элементы, входящие в состав ферментов, гормонов, витаминов.

Активное участие в обмене веществ принимают так называемые металлы жизни — K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Mo. В организме все они или содержатся в виде свободных катионов, или являются ионами-комплексобразователями, связанными с биолигандами.

Химический состав живых организмов тесно связан с химическим составом окружающей среды. Биогенные элементы являются связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем (рис. 67).

Практически все химические элементы (не только биогенные) в экосистемах циркулируют из внешней среды в организм и опять во внешнюю среду. Эти в большей или меньшей степени замкнутые пути называют **биогеохимическими циклами** (термин введён академиком В.И. Вернадским). Неполная замкнутость этих циклов (их неполная сбалансированность) в своё время обеспечила накопление кислорода и азота в атмосфере и различных химических элементов в литосфере.

Циклы функционируют под действием биологических и геологических факторов и обеспечивают устойчивость (постоянный количественный состав химических элементов) и саморегуляцию всей системы — Земли. Хозяйственная деятельность человечества изменяет глобальный баланс элементов и вовлекает в окружающую среду новые химические соединения, ранее отсутствовавшие в природных биогеохимических циклах. В результате возникают экологические проблемы. Так, круговороты некоторых элементов (азота, серы, фосфора, калия, тяжёлых металлов) в настоящее время превратились в природно-антропогенные, в значительной мере незамкнутые. Это приводит к накоплению упомянутых элементов в экологических сообществах и, соответственно, к изменению их воздействия на живые системы.

Существуют заболевания, связанные с аномальным содержанием некоторых элементов в почве, водоёмах того или иного географического района. Такие заболевания называют **эндемическими**. К ним относят эндемический зоб (недостаток йода), кариес (недостаток фтора), флюороз (избыток фтора), борный энтерит (избыток бора), болезнь Кашина — Бека, или урсовая болезнь (избыток стронция и бария), цирроз печени у овец (избыток меди). Из-за неравномерного распределения селена как результата действия экологических факторов в ряде стран выявляются болезни, связанные с его недостатком.

Дефицит **селена** может вызвать заболевания различных органов и систем органов, в том числе онкологические, является основной причиной прежде-

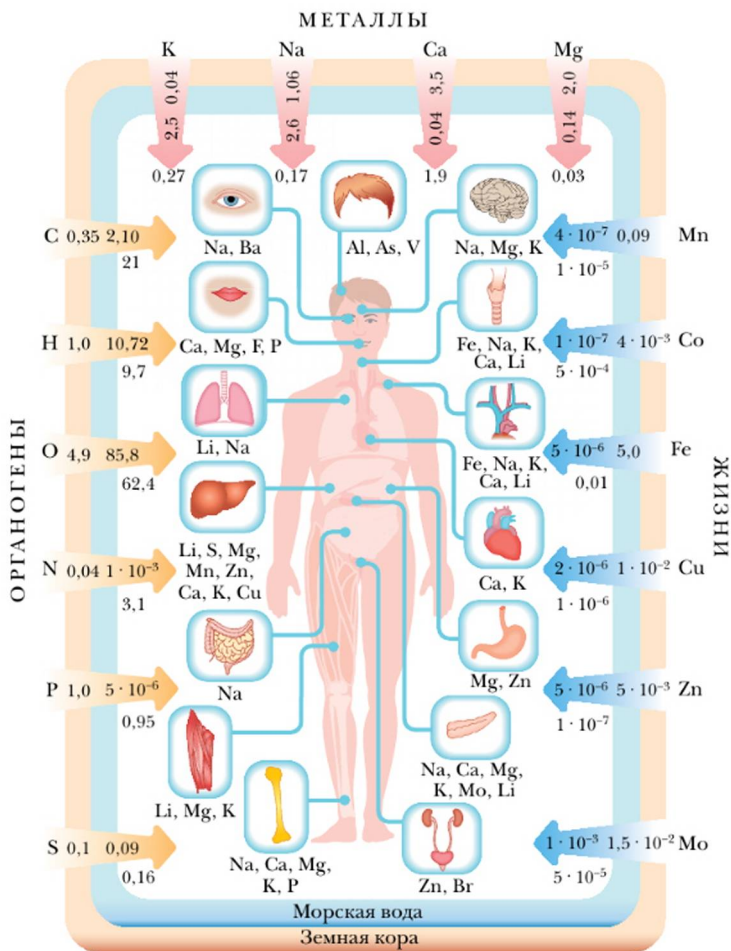


Рис. 67. Содержание элементов-органогенов и металлов в земной коре, морской воде и организме человека, %

временного старения и уменьшения продолжительности жизни. Согласно данным исследований Института питания РАМН и результатам клинических исследований, почти на всей территории России наблюдается дефицит микроэлемента селена. К наиболее селенодефицитным относят Урал, Сибирь, Приморье и другие северные регионы. Здесь содержание селена в суточном пищевом рационе человека составляет 30–60 мкг при физиологической потребности 180–220 мкг.

Железо входит в состав гемоглобина крови, обратимо связывает молекулярный кислород. У взрослого человека в крови содержится около 5 г железа. В процессе жизнедеятельности в организме происходит постоянный распад и синтез гемоглобина. Для восстановления железа, потерянного с распадом гемоглобина, человеку необходимо его суточное поступление в организм около 25 мг. Недостаток железа в организме приводит к заболеванию — анемии. Однако избыток железа в организме тоже вреден. С ним связан сидероз глаз и лёгких — заболевание, вызываемое отложением соединений железа в тканях этих органов.

Недостаток в организме **меди** вызывает разрушение кровеносных сосудов. Кроме того, считают, что её дефицит служит причиной раковых заболеваний. В некоторых случаях поражение раком лёгких у людей пожилого возраста врачи связывают с возрастным снижением меди в организме. Однако избыток меди приводит к нарушению психики и параличу некоторых органов (болезни Вильсона). Вред причиняют лишь большие количества соединений меди. В малых дозах они используются в медицине как вяжущее и бактериостатическое (задерживающее рост и размножение бактерий) средство. Так, например, сульфат меди(II) CuSO_4 используют при лечении конъюнктивитов в виде глазных капель (0,25%-й раствор). При ожогах кожи фосфором производят её обильное смачивание 5%-м раствором сульфата меди(II).

Следует указать, что все цветные и особенно тяжёлые (расположенные в конце периодической системы) металлы в количествах выше допустимых — ядовиты.

Всем живым организмам присуще явление **ионной асимметрии** — неравномерное распределение ионов внутри и вне клетки. Например, внутри клеток мышечных волокон, сердца, печени, почек имеется повышенное содержание ионов калия по сравнению с внеклеточным пространством. Концентрация ионов натрия, наоборот, выше вне клетки, чем внутри неё. Интересно, что по мере старения организма градиент концентраций ионов калия и натрия на границе клетки падает. При наступлении смерти концентрация калия и натрия внутри и вне клетки сразу же выравнивается.

В наше время достаточно весомое место в медицине и биологии занимает активно развивающееся учение о микроэлементах, то есть о нарушении баланса нормального содержания микроэлементов в организме человека.

Выводы

1. Металлами являются все *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, а также и некоторые *p*-элементы.
2. Более 80 % всех элементов — металлы. Они расположены в начале периодов в I–III группах и в чётных рядах больших периодов. Для их атомов характерно небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне (обычно 1–2, реже 3–4).
3. Простые вещества-металлы — кристаллы с металлическим блеском, пластичны, электро- и теплопроводны. Элементы-металлы образуют кислородные соединения основного характера. Большинство металлов — восстановители.
4. Элементы-неметаллы расположены в IIIA–VIIIA-группах периодической системы, занимая её верхний правый угол. На внешнем энергетическом уровне в атомах неметаллов находится от 3 до 8 электронов. Неметаллы бывают в различных агрегатных состояниях, для некоторых из них характерна аллотропия.
5. Элементы-неметаллы образуют газообразные водородные соединения и кислородные соединения кислотного характера; проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.
6. Встречаются простые и сложные соединения химических элементов. Сложные вещества подразделяются на классы: оксиды, основания, кислоты, соли и др. Вещества связаны между собой генетическими связями и взаимосвязями.

Глава 10. Химия и медицина. Химия в быту

§49

Биогенные элементы. Биологически активные вещества. Химические процессы в живых организмах

Какие элементы называются биогенными?

Какие элементы входят в состав белков, жиров, углеводов?

Какие элементы являются «металлами жизни»?

Какие особенности характерны для гетерогенных процессов?

Какие соединения являются комплексными?

Какие вы знаете токсиканты окружающей среды?

В клетках живых организмов содержится несколько тысяч веществ, которые участвуют в разнообразных химических реакциях. В состав клетки входит большинство элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, причём клетки бактерий, грибов, растений и животных имеют сходный химический состав.

Благодаря естественному отбору основу живых организмов составляют только шесть элементов: С, Н, О, N, P, S, которые получили название *органогенных*. Из этих элементов больше всего кислорода (62,4 %), меньше — фосфора (0,95 %) и серы (0,16 %). Углерода в организме 21,0 %, водорода — 9,7 %, азота — 3,1 %. Органогенные элементы образуют разнообразные связи, тем самым обеспечивая многообразие органических молекул. Преимущественно органогены образуют водорастворимые соединения, так как организм человека более чем на 69 % состоит из воды.

Кроме органогенов, важную роль в жизнедеятельности играют элементы — *металлы жизни*: K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo. Их в организме содержится 2,4 %. В теле человека массой 70 кг содержится (в граммах): Ca — 1700, K — 250, Na — 70, Mg — 42, Fe — 5, Zn — 3, меди — 0,2, Mn, Co, Mo \approx 0,1. Металлы жизни в организме находятся в двух формах: в виде свободных катионов; в виде ионов-комплексобразователей с биолигандами (ферментами, гормонами).

Все перечисленные химические элементы также входят в состав неживой природы. Существует принципиальное единство химического состава

живых организмов и неживой природы. Оно выявляется на *атомном* уровне организации материи. На более высоком уровне организации — *молекулярном* — между живым и неживым обнаруживаются существенные различия.

Раздел геохимии, изучающий химические процессы в земной коре с участием живых организмов, называют *биогеохимией*. Возникновение и становление биогеохимии как науки связано с именем академика В.И. Вернадского, благодаря работам которого определена исключительно важная роль живого вещества в миграции химических элементов и термодинамике планеты в целом. В.И. Вернадский писал: «Живые организмы являются функцией биосферы и теснейшим образом материально и энергетически с нею связаны, являются огромной геологической силой, её определяющей».

Ученик В.И. Вернадского Л.П. Виноградов установил, что концентрация элементов в живом веществе прямо пропорциональна его содержанию в среде обитания с учётом растворимости их соединений. Он считал, что химический состав организма определяется составом окружающей среды. В организме можно обнаружить почти все элементы, которые есть в земной коре и морской воде. Пути поступления элементов в организм разнообразны. Согласно биогеохимической теории Вернадского существует «биогенная миграция атомов» по цепочке воздух → почва → вода → пища → человек, в результате которой практически все элементы, окружающие человека во внешней среде, в большей или меньшей степени проникают внутрь организма.



Всегда ли концентрация элементов в окружающей среде соответствует таковой в живых организмах?

Содержание некоторых элементов в организме по сравнению с окружающей средой повышенное. Это явление называют *биологическим концентрированием элемента*. Например, углерода в земной коре всего 0,35 %, а по содержанию в живых организмах занимает второе место (21 %). Однако эта закономерность наблюдается не всегда.

Элементы, необходимые организму для построения и жизнедеятельности клеток и органов, называют *биогенными элементами*. Только для 30 элементов биогенность точно установлена.

Существует несколько классификаций биогенных элементов.

1. По функциональной роли:

- а) органогены (C, H, O, N, P, S);
- б) элементы электролитного фона (Na, K, Ca, Mg, Cl);
- в) элементы — регуляторы биохимических процессов — биологически активные атомы центров ферментов, гормонов (Fe, Cu, Mn и др.).

2. По концентрации элементов в организме:

- а) макроэлементы (10^{-2} % массы организма);
- б) микроэлементы (10^{-3} – 10^{-5} %);
- в) ультрамикроэлементы (10^{-6} % и меньше).

Большинство микроэлементов содержится в основном в тканях печени. Это депо микроэлементов. В некоторых тканях наблюдается повышенное содержание микроэлементов (иода — в щитовидной железе, фтора — в эмали зубов, цинка — в поджелудочной железе, молибдена — в почках и т. д.).

У всех живых организмов происходит постоянный обмен веществ с окружающей средой. Поступление в организм химических элементов обеспечивают питание и потребление воды. Дефицит или избыток биогенных элементов наносит организму вред. Для нормального осуществления биохимических и физиологических процессов в организме должен поддерживаться *микроэлементный гомеостаз*, то есть постоянный оптимальный уровень микроэлементов.

Токсичные элементы — некоторые химические микро- и ультрамикроэлементы могут оказывать отрицательное влияние на живые организмы при условии достижения некоторой концентрации, их называют элементами-токсикантами. Это элементы: Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Tl. Токсичность элемента определяется его природой, дозой и молекулярной формой, в составе которой находится элемент.

Интересно, что токсичные элементы при очень малых концентрациях не оказывают вредного воздействия на растения и животных. Например, мышьяк при микроконцентрациях оказывает биостимулирующее действие. Следовательно, нет токсичных элементов, а есть токсичные дозы. Таким образом, малые дозы элемента могут быть лекарством, большие дозы — ядом. «Всё есть яд, и ничто не лишено ядовитости, одна лишь доза делает яд незаметным», — говорил врач Парацельс. Уместно вспомнить и слова таджикского поэта Рудаки: «Что нынче снадобьем сливёт, то завтра станет ядом».

Биологически активные вещества



Вспомните из курсов биологии и органической химии, что вы знаете о биологически активных веществах.

Биологически активные вещества — это жизненно важные и необходимые соединения, каждое из которых выполняет незаменимую роль в жизнедеятельности организма. К ним относятся: *ферменты, витамины и гормоны*.

Ферменты принимают участие в переваривании и усвоении пищевых продуктов. Синтез и распад белков, нуклеиновых кислот, липидов, гормонов и других веществ в тканях организма представляют собой также совокупность ферментативных реакций, как и любое функциональное проявление живого организма — дыхание, мышечное сокращение, нервно-психическая

деятельность, размножение. Без ферментов нет жизни. Их значение для человеческого организма не ограничивается рамками нормальной физиологии. В основе многих заболеваний человека лежат нарушения ферментативных процессов.

Витамины могут быть отнесены к группе биологически активных соединений, оказывающих своё действие на обмен веществ в ничтожных концентрациях. Это органические соединения различной химической структуры, которые необходимы для нормального функционирования практически всех процессов в организме. Они повышают иммунитет и устойчивость организма к различным экстремальным факторам, способствуют обезвреживанию и выведению токсических веществ и др.

Гормоны — это продукты, которые вырабатываются специальными железами внутренней секреции или отдельными клетками, выделяются в кровь и разносятся по всему организму, в норме вызывая определённый биологический эффект. Сами гормоны непосредственно не влияют на какие-либо химические реакции в клетке. Только связавшись с определённым, свойственным только ему рецептором, гормон вызывает определённую реакцию.

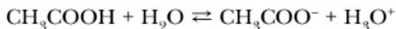
Химические процессы в живых организмах



Какие виды классификаций химических реакций вы знаете?

Химические реакции, протекающие в живых организмах, можно отнести к *протолитическим*, *гетерогенным*, реакциям *комплексобразования* и *окислительно-восстановительным*.

Протолитические реакции — это реакции переноса протона от кислоты к основанию. Например:



К протолитическим реакциям относятся такие кислотно-основные взаимодействия, как реакции *гидролиза*, *ионизации растворителя*. Эти реакции играют большую роль в живых организмах. Для того чтобы мы могли использовать энергию пищевых продуктов, необходимо гидролитическое расщепление белков, жиров и углеводов в желудочно-кишечном тракте.

Гетерогенные реакции протекают при участии веществ, находящихся в разных фазах.

В организме человека наиболее важные гетерогенные процессы с участием неорганических соединений протекают прежде всего при образовании костной ткани, а также камней при почечно- и желчекаменной болезнях.

Реакции комплексобразования широко представлены в организме человека. Молекулы аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, витаминов, гормонов являются активными лигандами и взаимодействуют с катионами биометаллов. При этом возникают многообразные комплексные соединения, выполняющие различные биологические функции. Природными комплексными соединениями являются *хлорофилл*, который играет огромную

роль в фотосинтезе растений, и *гемоглобин* — главный переносчик кислорода тканям организма.

Окислительно-восстановительные реакции, которые характеризуются перераспределением электронов между реагентами, лежат в основе обмена веществ (метаболизма) у живых организмов. В случае *аэробного* метаболизма основным окислителем является молекулярный кислород, поступающий в процессе дыхания, а восстановителем — органические соединения, поступающие с продуктами питания. При *анаэробном* метаболизме и окислителями, и восстановителями являются органические соединения.

В качестве строительного материала клеток и источника энергии организму нужны *белки, жиры, углеводы, минеральные соли*, поступающие из пищи.



Какие химические процессы обеспечивают превращение пищевых компонентов в соединения, характерные для клеток данного вида?

В желудочно-кишечном тракте при участии специфических ферментов происходит гидролиз сложных органических веществ, входящих в состав пищевых продуктов.

Белки → аминокислоты
Жиры → глицерин и жирные кислоты
Полисахариды → моносахариды

При этом пищевые продукты теряют свою видовую специфичность. Затем продукты гидролиза всасываются в кишечнике и поступают в клетки. В клетках осуществляются различные химические реакции: протолитические, гетерогенные, реакции комплексообразования, окислительно-восстановительные. Благодаря этим реакциям в клетках осуществляется синтез необходимых организму белков, липидов, углеводов, нуклеиновых кислот и других веществ и выделяется энергия.

Проблема. В живой клетке протекают тысячи различных химических реакций, каждая из которых катализируется специфическими катализаторами — ферментами. Каким же образом достигается гармония, синхронность огромного количества процессов?

Очевидно, что в клетке гармонично осуществляются реакции, которые поставляют энергию со скоростями, соответствующими её энергетическим потребностям, и реакции, вырабатывающие мономеры (аминокислоты, моносахариды, мононуклеотиды), со скоростями, соответствующими потребностям клетки в этих веществах для биосинтеза своих полимеров (белков, полисахаридов).

ридов, нуклеиновых кислот). Механизмы регуляции этих процессов — предмет биохимических исследований.

Процесс метаболизма регулируется в организме эндокринной системой. При любом изменении химического состава крови, который отражает изменения в органах и тканях, железами внутренней секреции синтезируются и выделяются гормоны, переносимые током крови к соответствующим органам.

Основные понятия

Биогенные элементы • Биологически активные вещества
• Химические реакции в живых организмах

Вопросы и задания

- ▲ 1. Из атомов каких химических элементов состоят ткани организма?
- ▲ 2. Приведите примеры биологической роли *s*-, *p*-, *d*-элементов.
- ▲ 3. Как классифицируют биогенные элементы?
- ▲ 4. Какие вещества относят к группе биологически активных?
- 5. Составьте таблицу для пяти биогенных элементов, разных по функции, в которой укажите свойства и биогенную роль элемента и его основных соединений.
- 6. Напишите уравнения гидролиза нуклеозидов тимидина и аденозина.
- ★ 7. В мозге млекопитающих вырабатываются пептиды, которые обладают обезболивающим действием. Эти пептиды называются **энкефалинами**. Напишите формулу одного из энкефалинов, если известно, что он состоит из двух остатков аминокислот тирозина и глицина, расположенных подряд, а также остатков фенилаланина и метионина. Аминокислотные остатки перечислены с N-конца. Используйте для выполнения задания различные источники, в том числе Интернет.

§ 50

Химия в медицине



Какие вам известны химические вещества, которые широко используются в медицине?

Что такое антибиотики, антисептики, наркотики?

Знаменитый врач Средневековья Парацельс объединил химию с медициной и фармацией и дал новое направление развитию науки. Не превращение металлов в золото, а приготовление лекарств должно было стать целью химии.

Взгляды Парацельса на медицину — следствие его общего мировоззрения. Он исходил из представления о мире как о едином целом, состоящем из одних и тех же основных начал и управляемом во всех своих частях одними и теми же законами. Человеческий организм — химическая лаборатория; болезнь — нарушение правильной деятельности этой лаборатории, происходящее вследствие недостатка или избытка каких-либо веществ; задача врача — восстановить правильное соотношение, введя в организм необходимые химические препараты. **Ятрохимия** — это медицинское направление алхимии, лекарственная химия XVI–XVII вв.



Рис. 68. Различные лекарства

В настоящее время большинство лекарственных препаратов синтезируют в химических лабораториях (рис. 68). Доля лекарств в мировом химическом производстве составляет около 12 %. Создание новых медицинских препаратов является, как правило, результатом совместного труда химиков, биологов, медиков, фармацевтов.

Приведём сведения о некоторых медицинских препаратах, обладающих разным лечебным действием на организм.

Анальгетики — это препараты, которые ослабляют или устраняют чувствительность к боли. Многие из этих препаратов обладают также противовоспалительным, жаропонижающим и другими воздействиями на организм.

Огромное значение в медицинской практике имеют **противолихорадочные средства**. Одним из первых таких средств был хинин.

С целебным действием коры хинного дерева европейская медицина познакомилась ещё в XVII в. (С доисторических времён кора хинного дерева была средством народной медицины жителей Центральной и Южной Америки, но тайна долго охранялась от европейцев.) В России хинная кора стала применяться при Петре I против малярии — заболевания, которое уносило сотни жизней. В 1816 г. из хинной коры был выделен чистый алкалоид (от лат. *alkali* — «щёлочь», от греч. *aedos* — «подобный»; алкалоиды — азотистые основания, извлекаемые из растений) хинин. Его стали продавать в виде солянокислых или сернокислых солей. После этого открытия достаточно было принять 1,5 г хинина вместо 150 г хинной коры или нескольких стаканов настоя из неё. Первый шаг в изучении структуры хинина сделал русский химик академик А.А. Воскресенский (1809–1880). Однако структура хинина оказалась слишком сложной, и её удалось расшифровать значительно позже. Синтез

хинина был осуществлён только в 1944 г. (интересно, что в 1856 г. при попытке синтезировать хинин американский химик Перкин, тогда ещё студент, получил первый синтетический краситель — мовеин), но промышленное получение оказалось дороже, чем выделение его из хинного дерева. Сейчас известно большое число заменителей хинина, например акрихин, плазмодид и др.

Другое очень важное лекарственное средство — аспирин (ацетилсалициловая кислота), полученный в 1893 г., стал использоваться как жаропонижающее, а также для лечения ревматизма, тромбофлебита и сердечно-сосудистых заболеваний. Сама салициловая кислота, которая также обладает жаропонижающими свойствами, известна с древнейших времён. Название этой кислоты происходит от латинского названия ивы (**salix**), откуда её гликозид салицин был выделен в 1827 г. Античные врачи готовили из коры ивы настои, которые использовали как болеутоляющее и жаропонижающее средство.

В 1846 г. был получен *нитроглицерин*, который, помимо широкого применения в технике, был признан лекарственным средством. Его 1%-й спиртовой раствор останавливает приступ стенокардии.

Интересные строки написал Альфред Нобель, который сумел превратить нитроглицерин в динамит, чем значительно расширил его применение: «Болезнь сердца задержит меня на несколько дней до тех пор, пока доктора не придут к единому мнению относительно моего лечения. Разве не ирония судьбы, что мне прописали принимать нитроглицерин! Они называют его тринитрином, чтобы не отпугнуть фармацевтов и пациентов». Механизм физиологического действия нитроглицерина был выяснен совсем недавно. В сосудах здорового организма происходит ферментативное превращение аминокислоты аргинин в монооксид азота, который и является эндогенным веществом, расширяющим сосуды. Когда производство монооксида азота по каким-либо причинам прекращается, возникают различные заболевания сердечно-сосудистой системы. Нитроглицерин, попадая в организм, также выделяет монооксид азота, и нормальные физиологические процессы возобновляются.

Огромное значение для развития медицины имело применение **антисептиков** (от лат. *anti* — «противоположность», «враждебность», *septicos* — «гнилостный»; антисептики — химические вещества, вызывающие гибель микробов).

Средневековые врачи, проводя операции, зачастую не пользовались даже полотенцем. Очень часто после удачно проведённой операции люди умирали не от болезни, а от заражения крови. Одним из первых врачей, кто применил антисептик, был шотландский врач Джозеф Листер. В 1868 г. он предложил

новый метод лечения ран: взвешенные в воздухе споры микроорганизмов Листер уничтожал с применением раствора фенола C_6H_5OH (в то время он назывался карболовой кислотой), распыляя его пульверизатором. Этим же раствором он обрабатывал тампоны и хирургические инструменты. Позднее стали использовать более эффективные препараты, такие как 4-хлор-3,5-диметилфенол или 4-и-гексилрезорцин.

Другие органические вещества, убивающие бактерии внутри организма, назвали **антибиотиками** (от лат. *anti* — «противоположность», «враждебность», *bio* — «жизнь»). Первый представитель этого важного класса веществ — пенициллин — был открыт в 1928 г. шотландским бактериологом Александром Флемингом.

Флеминг оставил на несколько дней открытой культуру стафилококковых бактерий, а затем обнаружил, что она покрылась плесенью. Внимательно разглядывая плесень, Флеминг увидел, что вокруг каждого пятнышка плесени располагаются «чистые» зоны, где культура бактерий погибла. Флеминг предположил, что плесень выделила особое антибактериальное вещество. На время об исследованиях Флеминга забыли, но интерес к ним вернулся во время Второй мировой войны. Группе учёных под руководством английского биохимика-патолога Говарда Уолтера Флори (1898—1968) и английского биохимика Эрнста Бориса Чейна (1906—1979) удалось выделить пенициллин в чистом виде и определить его строение. К 1945 г. была разработана технология получения пеницилина из плесени, с выходом полтонны продукта в месяц. Однако этим химики не ограничились. Заменяя различные группировки в пенициллине, они получили его синтетические аналоги, значительно превосходящие пенициллин по антибактериальному действию. Позднее были выделены другие природные антибиотики, в частности стрептомицин.

История **анестезии** (от греч. *anaesthesia* — «нечувствительность») началась ещё с Парацельса. В XVI в. стало известно о том, что при нагревании равных частей спирта и купоросного масла было получено легколетучее вещество со специфическим запахом, которое Парацельс окрестил «серой» (диэтиловый эфир, $t_{кип} = +34,6^\circ C$), своё нынешнее название вещество получило от латинского словосочетания *spiritus aetherane*, что значит «эфирный дух». Парацельс наблюдал, как от этого вещества засыпают куры, а затем пробуждаются без какого-либо вреда. Парацельс впервые применил эфир для уменьшения боли и страдания. Однако широкие возможности эфира как анальгетика были продемонстрированы триста лет спустя, когда в 1842 г. в Америке провели первую операцию под местным наркозом. Год спустя появился термин «анестезия» — состояние, возникающее в результате прекращения чувствительности нервных волокон на пути от периферии

к центру, к коре головного мозга. Первым в России применил эфир для анестезии знаменитый русский хирург Н.И. Пирогов, который использовал эфир при лечении раненых. Кроме веществ, используемых для наркоза, существует ряд веществ, вызывающих опьянение, одурманивание, например алкоголь, опиум, морфий, кокаин и др. Злоупотребление алкоголем и наркотиками приводит к тяжёлым последствиям: алкогольной и наркозависимости, разрушению личности, преждевременному старению и гибели.

В медицинской практике используются тысячи различных химических веществ, например хлорид натрия, нитрат серебра, хлорид кальция, гипс, пероксид водорода и др. Возможности химиотерапии поистине неограниченны. Изучая природные вещества и синтезируя их аналоги, химики спасают тысячи жизней.

Основные понятия

Анальгетики • Антисептики • Антибиотики • Анестезирующие препараты

Вопросы и задания

1. Для чего в медицинской практике используют следующие соли: гидрокарбонат натрия, хлорид кальция, сулема, перманганат калия, тетраборат натрия?
2. Для чего применяются в медицине питьевая сода, иод, перманганат калия, глауберова соль?
3. При ожогах щелочами поражённый участок кожи в течение 5–10 минут обмывают водой, а затем нейтрализуют раствором с массовой долей уксусной кислоты 1 %. Какая масса уксусной эссенции с массовой долей кислоты 60 % необходима для приготовления 1%-го раствора массой 600 г?
4. При нагревании на свету растворы пероксида водорода разлагаются, поэтому их хранят в склянках из тёмного стекла в прохладном месте. Определите объём кислорода (н. у.), который выделится при разложении 100 мл раствора с массовой долей пероксида водорода 3 %. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.
5. Знаменитый врач Средневековья Парацельс говорил: «Всё есть яд, и всё есть лекарство. Одно от другого отличает только доза». Согласны ли вы с мнением Парацельса? Аргументируйте свою точку зрения.
6. Если вы заинтересовались предыдущим высказыванием, продолжите информационный поиск. Подготовьте доклад с целью доказать одноклассникам прогрессивный характер деятельности Парацельса.

Средства бытовой химии. Моющие и чистящие средства



Какие вы знаете средства бытовой химии?

Что такое мыла, детергенты?

Что входит в состав синтетических моющих средств?

Какие вещества используются для отбеливания? Каков химизм их действия?

Чем полезны и чем опасны для людей средства бытовой химии?

В настоящее время в распоряжении людей имеется не менее 1 млн веществ, выпускаемых химической промышленностью. Общее число известных химических соединений приближается к 5 млн. Среди них огромное количество товаров *бытовой химии* — ежегодно на прилавки магазинов поступают миллиарды упаковок различных химических препаратов. С их помощью мы стираем, отбеливаем, красим, чистим, ухаживаем за одеждой, автомашинами, растениями и т. д. В мире производится ежегодно около 30 млн тонн товаров бытовой химии. Каждые 6–8 лет объёмы производства этих товаров удваиваются.

Моющие средства

Средства бытовой химии классифицируют *по назначению*: синтетические моющие средства, чистящие средства (для посуды, окон, зеркал, ковров и т. д.), лакокрасочные материалы, химические средства борьбы с вредителями и болезнями растений, бытовыми насекомыми и грызунами, минеральные удобрения, средства гигиены и др. *По агрегатному состоянию* препараты бытовой химии делят на жидкие, пастообразные и твёрдые. Различают препараты универсальные (например, синтетические моющие средства) и узкого целевого назначения (например, средства для удаления накипи).

Одежда, бельё неизбежно загрязняются. Загрязнения могут быть самыми разнообразными: выделения сальных и потовых желёз, следы пищевых продуктов, пыль и т. д. Их можно разделить на *три группы*:

- механические твёрдые (глина, сажа, цемент и др.);
- растворимые в воде (жидкие и твёрдые органические кислоты, мочевины, сахар и др.);
- нерастворимые в воде (жиры, жирные кислоты, воск, бензин, кровь, различные соусы и т. д.).

Чем меньше частицы загрязнителя, тем глубже они могут проникать внутрь ткани. Чем плотнее ткань и ровнее её поверхность, тем меньше она загрязняется; больше всего загрязняются ворсовые ткани.



От чего зависит прочность удержания загрязнений на различных тканях?

Прочность удержания загрязнений на различных тканях зависит от их природы. Так, жировые загрязнения наиболее прочно удерживаются полипропиленовыми, полиэфирными волокнами, наименее — шерстяными. Загрязнение ткани минеральными, растительными или животными маслами придаёт ей гидрофобные свойства, то есть несмачиваемость водой, что препятствует стирке в начальный период.

В течение нескольких столетий основным средством для стирки было мыло, которое и в настоящее время есть в каждом доме и широко используется.

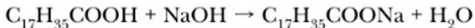


Вспомните из курса органической химии, что вы знаете о мылах. Почему после стирки мылом тёмных вещей в жёсткой воде на них появляется «седой» налёт?

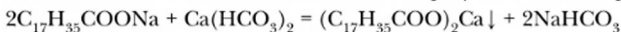


Мыла — это соли высших жирных кислот с числом углеродных атомов $C_{10} - C_{18}$.

Мыла делятся на *растворимые в воде* (натриевые, калиевые, аммониевые) и *нерастворимые* (соли Ca, Mg, Ba, Pb, Ni и др.). Жидкие калиевые мыла и твёрдые натриевые мыла получают растворением высших алифатических кислот в водных растворах едких щелочей, например:



Мыло в жёсткой воде плохо мылится и образует осадок стеарата кальция:



Именно он и проступает на тёмных тканях в виде «седого» налёта.

К сожалению, у мыла есть существенные недостатки. Так, мыло в воде гидролизруется (вспомните, какой процесс называется гидролизом и как протекает гидролиз), моющий раствор приобретает щелочной характер, а это пагубно влияет на изделия из шерсти и шёлка. Кроме того, большое количество мыла (до 40 %) расходуется на связывание имеющихся в воде солей кальция и магния, которые осаждаются на тканях (вещь «застирывается»).

Синтетические моющие средства (детергенты) не обладают недостатками мыла и характеризуются высокой моющей способностью. Важный фактор — доступность и дешевизна сырья для их производства. Производство синтетических моющих средств (СМС) основано на дешёвой сырьевой базе, а точнее, на продуктах переработки нефти и газа. Они, как правило, *не образуют малорастворимых в воде солей кальция и магния*. Следовательно, многие из синтетических моющих средств одинаково хорошо действуют как в мягкой, так и в жёсткой воде. Некоторые средства пригодны

даже для стирки в морской воде. Наконец, концентрация синтетических моющих веществ даже в мягкой воде может быть гораздо ниже, чем мыла, полученного из жиров. Синтетические моющие средства обычно представляют собой довольно сложную композицию, поскольку в них входят различные добавки: оптические отбеливатели, химические отбеливатели, ферменты, пенообразователи, смягчители.

Основой синтетических моющих средств являются синтетические **поверхностно-активные вещества (ПАВ)**, состоящие из гидрофильной «головки» и гидрофобного «хвоста»: $\bigcirc\text{---}$.

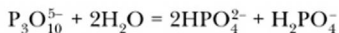
Моющее действие ПАВ обусловлено их взаимодействием с гидрофобными частицами загрязняющих веществ. Молекулы ПАВ постепенно проникают между частицами загрязняющих веществ и волокнами ткани, возникает расклинивающий эффект, в результате чего загрязнение отрывается от поверхности ткани. Окружённые молекулами ПАВ частицы загрязнений образуют в растворе суспензии и эмульсии, причём молекулы ПАВ, играя роль стабилизаторов, предотвращают повторное осаждение загрязнений на ткани.

К ПАВ относятся: мыла, алкилсульфонаты $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (обладают высокой эмульгирующей и смачивающей способностью), алкиларилсульфонаты $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (химически устойчивы, сравнительно дешёвы и эффективны), алкилсульфаты $\text{R-CH}_2\text{-OSO}_3\text{Na}$ (хорошие пенообразователи), где R — углеводородный радикал с C_{12} — C_{16} .

Синтетические моющие средства медленно разлагаются, а потому оказывают вредное воздействие на природу. Наиболее доступным способом очистки сточных вод от ПАВ в отстойниках и в естественных водоёмах является биологическое окисление под действием гетеротрофных бактерий, которые входят в состав активного ила. Процесс идёт до превращения органических веществ в углекислый газ и воду. Воду можно очищать от ПАВ биохимическим способом с помощью ферментов или использовать для этого микробиологический метод, основанный на применении специальных культур микроорганизмов.

Проблема. Почему из всех компонентов, входящих в состав синтетических моющих средств, наиболее загрязняют окружающую среду полифосфаты?

Весьма острой является проблема замены фосфатов в составе синтетических моющих средств на другие вещества. Это связано и с защитой окружающей среды, и с экономическими рекомендациями. Продукты гидролиза полифосфатов накапливаются в сточных водах, при этом образуются монофосфаты:



Монофосфаты не опасны для человека, но *представляют угрозу для экосистем*. Подумайте почему.

В качестве заменителей фосфатов в настоящее время применяют *карбонаты, алюмосиликаты (цеолиты)*.

Известно, что любые ткани после многократных стирок теряют первоначальную белизну, вернуть которую помогают **отбеливатели**. По механизму действия их можно разделить на две группы: оптические и химические.

Оптические отбеливатели — это белые флуоресцирующие красители. Они используются в качестве компонентов ПАВ. Их действие основано на том, что они поглощают ультрафиолетовый свет (с длиной волны 360 нм) и вновь испускают поглощённую энергию путём флуоресценции в синей области видимого спектра (при 430–440 нм). При этом возникает подсинивающий эффект, который компенсирует пожелтение и визуально делает ткань более белой. В качестве оптических отбеливателей используются производные стильбена (стильбен дифенилэтилен $C_6H_5CH=CHC_6H_5$) и пиразолина.

Химические отбеливатели значительно превосходят оптические с гигиенической точки зрения. Если оптические отбеливатели, по существу, маскируют загрязнения, то химические их разрушают и удаляют с волокон ткани или способствуют их удалению при стирке. Но у химических отбеливателей есть существенный недостаток — со временем они разрушают ткань.

Химические отбеливатели подразделяют на три группы: **кислородсодержащие** (пероксид водорода, пероксоболат натрия и др.), **хлорсодержащие** и **серосодержащие** препараты. Действие кислородсодержащих отбеливателей основано на выделении при их разложении атомарного кислорода. Он окисляет нестойкие органические соединения, легко удаляемые с волокон моющими средствами. Хлорсодержащие отбеливатели содержат соединения хлора, например гипохлорит натрия. При отбеливании эти соединения выделяют хлор, который, наряду с отбеливающим эффектом, оказывает и дезинфицирующее действие. Действующим началом серосодержащих отбеливателей является оксид серы (IV), обладающий отбеливающими и дезинфицирующими свойствами.

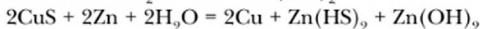
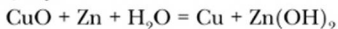
Хлор и оксид серы (IV) ядовиты в больших концентрациях, при работе с ними надо тщательно проветривать помещение.

В быту мы используем не только мыло и стиральные порошки. Уют и чистота в квартире — это результат ежедневного труда, в котором химия может нам помочь.

В каждом доме есть *средства для чистки посуды*. В настоящее время весьма популярны кастрюли, сковородки, сотейники из нержавеющей стали с никелевым покрытием, крышками, ручками, отделанными «под позолоту» нитридом титана. Алюминиевая металлическая посуда прочна, легка, в ней редко пригорает пища, она удобна в туристических походах.

Задание. Вспомните свойства алюминия и ответьте: можно ли использовать алюминиевую посуду для длительного хранения пищи, для засолки огурцов, квашения капусты? Можно ли чистить такую посуду абразивными чистящими средствами, использовать металлические щётки?

Столовые приборы часто изготавливают из сплавов (мельхиор, нейзильбер) на основе меди и никеля с добавками железа, марганца или цинка. Такие изделия лучше не чистить механически, а обезжирить их, вымыв с содой в тёплой воде, а затем поместить в оцинкованное ведро с подсоленной водой. Через 3—4 часа изделия станут светлыми и чистыми благодаря электрохимическому процессу:



На основании знания свойств металлов объясните образование гальванической пары.

Изделия из латуни (сплав меди с цинком), бронзы (сплав меди с оловом) постепенно покрываются зелёным налётом или темнеют. Это связано с образованием на их поверхности чёрных оксида меди(II) CuO и сульфида меди(II) CuS , а зелёный цвет возникает за счёт образования основной соли $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Удалить черноту и зелень возможно, протирая изделия тканью, смоченной в нашатырном спирте, с последующим ополаскиванием тёплым мыльным раствором. Аммиак NH_3 взаимодействует с соединениями меди CuO , CuS , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ с образованием растворимого комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Задание. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Средства для мытья оконных стёкол, а также фарфора и хрусталя выпускаются промышленностью в большом ассортименте. В состав этих средств входят спирты, ПАВ, слабые кислоты (например, уксусная), необходимые для того, чтобы реакция раствора была нейтральной или слабокислой, поскольку щёлочи образуют на поверхности стекла тонкую плёнку, вызывающую его помутнение.

Чистящие средства

В настоящее время промышленность выпускает множество чистящих средств для посуды и изделий из металла, фаянса, фарфора и керамики, ванн и раковин, кафеля и пластмассовых поверхностей и т. д. Абсолютно универсальных средств нет, хотя некоторые к ним приближаются. В зависимости от наличия абразивных компонентов все чистящие средства делятся на две группы: абразивные и безабразивные.

Абразивные чистящие средства в качестве основного компонента содержат тонкодисперсные природные или искусственные вещества — *абразивы*.

К природным абразивам относятся тонко молотые порошки кварцевого песка, пемзы, мела. К искусственным абразивам относятся порошки электрокорундов, саморассыпающиеся шлаки из электропечей для варки стали и др. *Безабразивные чистящие средства* выпускают в виде порошков и жидкостей. В состав порошкообразных средств входят кальцинированная сода, триполифосфат натрия и другие компоненты. В состав жидких — карбамид, ПАВ, растворители, спирты и др.

Многие абразивные и безабразивные чистящие средства обладают дезинфицирующим действием благодаря введению в их состав дезинфицирующих компонентов (натриевая или калиевая соли дихлоризоциануровой кислоты, гипохлорит кальция и др.). Эти средства часто имеют специфический запах хлора.

Большинство чистящих препаратов не огнеопасны и не токсичны. Однако средства для чистки унитазов и канализационных стоков требуют при применении большой осторожности, так как в состав первых входят сильные кислоты, а в состав вторых — щёлочи.

Правила безопасности при работе со средствами бытовой химии

При большом выборе препаратов бытовой химии надо отметить, что очень многие из них не безопасны для человека.

По степени опасности препараты бытовой химии делят на три группы:

- безопасные — моющие, подсинивающие, чистящие, отбеливающие средства, средства гигиены;
- ядовитые — средства для борьбы с насекомыми и грызунами, некоторые пятновыводители и клеи, некоторые виды автокосметики; на этикетке таких средств указано: «яд», «ядовито»;
- пожароопасные — пятновыводители, клеи, средства для ухода за кожаными изделиями, для борьбы с бытовыми насекомыми, полирующие средства.

Средства бытовой химии различаются и упаковкой. Наиболее эффективными и удобными для употребления являются препараты в аэрозольных упаковках. На упаковке должна быть указана категория опасности.

Любой химический препарат действует эффективно и безопасно только в определённых условиях, указанных в инструкции.

Пользуясь средствами бытовой химии, стоит подумать не только о своих удобствах и собственной безопасности, но и об окружающей среде. Уже сейчас загрязнение окружающей среды препаратами бытовой химии в мире составляет примерно пятую часть всех выбросов в атмосферу.

Рекомендации по технике безопасности при хранении и применении средств бытовой химии

1. Все препараты следует применять только по прямому назначению.
2. Применять нужно препараты, купленные в магазине и имеющие этикетку на упаковке.
3. Все средства бытовой химии следует хранить в недоступных для детей местах, отдельно от пищевых продуктов.
4. При работе с препаратами, содержащими агрессивные химические вещества, надо надевать резиновые перчатки, очки.
5. При работе с пожароопасными средствами нельзя зажигать газовые горелки, спички, нельзя курить, пользоваться электронагревательными приборами.
6. Жидкие химические вещества следует переливать только с помощью воронки.
7. Нельзя низко наклоняться над сосудами с химическими веществами, нюхать их, сильно втягивая воздух.
8. Горячие жидкости нельзя вливать в обычную толстостенную стеклянную посуду.
9. До обработки помещения ядовитыми веществами из него необходимо обязательно удалить пищевые продукты, а через несколько часов после обработки помещение необходимо тщательно проветрить.
10. Ядохимикаты или оставшиеся после обработки растворы нельзя выливать в раковину, пруд или реку. Их следует закопать поглубже в землю в отдалённом от жилья месте.

Основные понятия

Средства бытовой химии • Синтетические моющие средства • Отбеливатели • Чистящие средства • Правила техники безопасности при работе с препаратами бытовой химии

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие соединения используются для отбеливания и дезинфекции?
- ▲ 2. Какие вы знаете чистящие средства?
- 3. Что такое накипь? Как можно удалить накипь?
- 4. Ознакомьтесь с ассортиментом чистящих средств, стиральных порошков в ближайшем хозяйственном магазине и заполните таблицу.

Название средства	Форма выпуска (паста, порошок, жидкость)	Назначение средства	Правила техники безопасности

- ★ 5. Ознакомьтесь с различными типами лаков и красок, с их маркировкой, составьте инструкцию безопасного обращения с ними.
- ★ 6. На основании химических знаний предложите проект нового средства для мытья окон, используя ингредиенты: вода, изопропиловый спирт, аммиак. Объём аммиака не должен превышать 20 % общего объёма.

Химия на дачном участке

(Дополнительный материал к главе 10)

Для жизни растений необходимы солнечный свет, чистый воздух, влага и питательные вещества, содержащие азот, фосфор, калий и многие другие элементы. В росте и развитии растений принимают участие около 60 химических элементов. Кроме углекислого газа, поглощаемого из воздуха, растения получают питательные вещества из почвы. Недостаток этих веществ не только замедляет рост растений, но и вызывает различные болезни. Недостаток питательных веществ помогают восполнить удобрения. Удобрения подразделяют на органические и минеральные. **Органические удобрения** универсальны — в них содержатся все необходимые для питания растений элементы. Однако ресурсы этих удобрений ограничены, и, кроме того, в них сравнительно мало основных питательных элементов. Навоз, например, содержит около 0,5 % азота, 0,25 % фосфора, 0,6 % калия. Химическая промышленность выпускает удобрения, в которых этих элементов содержится в десятки раз больше.

Минеральные удобрения — это соли, содержащие элементы, необходимые для развития растений и способные усваиваться ими.

Существуют различные классификации минеральных удобрений.

1) По агрономическому назначению:

а) прямые — предназначены для непосредственного питания растений, содержат азот, фосфор, калий;

б) косвенные — предназначены, главным образом, для улучшения состава почвы, то есть известкования, гипсования и др.

2) По составу:

а) простые — содержат только один питательный элемент, например, хлорид калия содержит только один питательный элемент К;

б) сложные (комплексные) — содержат два и более питательных элемента, например, нитрат калия содержит два питательных элемента калий и азот.

3) По агрегатному состоянию:

а) жидкие;

б) твёрдые.

По питательным элементам удобрения делят на **азотные, калийные, фосфорные и смешанные**. **Азот** — важнейший элемент роста и жизни растений, входит в состав хлорофилла и белков. **Фосфор** необходим для образования хлорофилла, усвоения углекислого газа, входит в состав витаминов и ферментов, способствует созреванию плодов. **Калий** принимает участие в процессах ассимиляции, улучшает водный режим растений, способствует обмену веществ, образованию углеводов, например накоплению крахмала в клубнях картофеля, сахарозы в сахарной свёкле и т. д.

Учитывая роль азота, фосфора и калия для жизнедеятельности растений, наибольшее значение среди минеральных удобрений имеют, соответственно, азотные, фосфорные и калийные удобрения (см. учебник химии для 9 класса, § 39).

При излишнем внесении в почву азотных удобрений в ней накапливаются **нитрат- и нитрит-ионы**. При попадании в организм человека эти ионы окисляют гемоглобин в метгемоглобин, который не способен переносить кислород. Кроме того, нитрит-ионы способствуют развитию злокачественных опухолей. По санитарным нормам в России допускается содержание нитратов в питьевой воде не более 45 мг/л. Под влиянием большой дозы нитратов наблюдается острое отравление, которое проявляется аллергическим отёком лёгких, одышкой, спутывают боли в сердце, кашель, рвота и другие симптомы. Особенно опасно отравление нитратами для детей и стариков.

Соли фосфора, азота и калия, попадая вместе с талыми и дождевыми водами с полей в реки и водоёмы, стимулируют быстрое развитие фитопланктона, который активно поглощает кислород, а выделяет при своём размножении сероводород и аммиак. В итоге гибнет рыба, а вода становится непригодной для питья и купания.

Культурные растения не могут быть выращены без минеральных удобрений, поэтому заявления о «продуктах без нитратов» не соответствуют действительности. Наличие нитратов в допустимых концентрациях — нормальное явление. Наибольшей склонностью к накоплению нитратов обладают укроп, петрушка, сельдерей, огурцы, бахчевые культуры.

Для ухода за садовыми, огородными и комнатными растениями большое значение имеют **химические и биологические средства защиты растений**. Применять эти средства надо только в том случае, если в саду или на огороде много сорняков, а растения сильно поражены вредителями или болезнями.

Для химической борьбы с вредителями сельского хозяйства применяют многочисленные **пестициды**. В зависимости от объекта воздействия пестициды подразделяются на следующие группы:

- 1) инсектициды — средства для борьбы с насекомыми;
- 2) гербициды — средства для борьбы с высшими растениями;
- 3) фунгициды — средства для борьбы с грибами;
- 4) бактерициды — средства для борьбы с бактериями;
- 5) моллюскоциды — средства для борьбы с улитками и слизнями и т. д.

Некоторые пестициды не убивают вредные организмы, но не дают им размножаться или наносить вред. К пестицидам относят близкие к ним по способу действия вещества, вызывающие желательные изменения в обрабатываемом объекте, — регуляторы роста растений, дефолианты, антидоты для растений.

Пестициды могут быть природными или синтетическими веществами. Они почти никогда не применяются в чистом виде: на их основе готовят смачивающие порошки, концентраты эмульсий, растворы, гранулы, аэрозоли.

При работе с пестицидами надо соблюдать **правила безопасного пользования**. Для работы в саду, на огороде надо выделить специальную одежду — сапоги, халат или фартук. Нос и рот при работе необходимо защищать респиратором (или марлевой повязкой), глаза — очками, руки — резиновыми перчатками. Во время работы нельзя курить, есть, пить. После окончания работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом, прополоскать рот. Дети и домашние животные не должны находиться на обрабатываемом участке.

Задание

- ✱ Работая в группах, подготовьте рефераты на темы: «Мыло и зубная паста в нашей жизни»; «В каком возрасте можно начать пользоваться косметикой?»; «Всегда ли косметика безопасна?».

Выводы

1. В клетках живых организмов содержится несколько тысяч веществ. По элементарному составу различают макроэлементы и микроэлементы. Важное значение имеют органогенные элементы: С, N, O, H, S, P. Из них образуются органические вещества: белки, жиры, углеводы, липиды и др. Микроэлементы — Zn, Cu, Fe, I — содержатся в клетках в ничтожных долях процента, но при их недостатке возникают нарушения обмена веществ.

2. Токсичность элемента определяется его природой, дозой и молекулярной формой, в составе которой находится элемент. Токсичными элементами являются: Pb, Hg, Te, Bi, Ba и некоторые другие.

3. Важнейшими веществами, которые входят в состав живых организмов, являются белки, углеводы, жиры и липиды, нуклеиновые кислоты. Ферменты, витамины и гормоны — биологически активные вещества.
4. В живых организмах протекают различные химические реакции: протолитические, гетерогенные, комплексообразования, окислительно-восстановительные.
5. Огромное значение для развития медицины имело появление антисептиков и антибиотиков.
6. Средства бытовой химии — сложные по составу композиции, включающие разнообразные химические компоненты. Их классифицируют по назначению: синтетические моющие средства, чистящие средства, лакокрасочные материалы, химические средства борьбы с вредителями и болезнями растений, бытовыми насекомыми и грызунами, минеральные удобрения, средства гигиены и др. По степени опасности препараты бытовой химии делят на безопасные, ядовитые, пожароопасные.
7. При хранении и применении средств бытовой химии необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Глава 11. Технологические основы получения веществ и материалов. Экологические проблемы химии

§ 52

Химическая технология. Металлургия

- Повторите из курса 9 класса тему «Химическая технология как наука», из курса 10 класса — темы «Природные источники углеводородов» и «Промышленное производство органических соединений». Какие промышленные производства относятся к химическим? Какую продукцию они выпускают? Подтвердите конкретными примерами тезис о том, что жизнь в современном обществе немыслима без продуктов химической промышленности.

Среди других отраслей химическая промышленность занимает одно из важнейших мест. Доля химической и нефтехимической отраслей в общем производстве в нашей стране соизмерима с долей таких отраслей, как чёрная и цветная металлургия, и уступает только топливной отрасли и машиностроению.

К собственно химической промышленности обычно не относят такие отрасли, как металлургия, производство силикатных материалов и некоторые другие, хотя и в них используются химические методы переработки. Классификация продукции химической промышленности отражена на рисунке 69.



Научной основой химического производства является *химическая технология* (от лат. *technē* — «искусство», «мастерство» и *logos* — «понятие», «учение»). Объекты химической технологии — *вещества* и *системы веществ*, участвующие в химическом производстве, а также процессы преобразования этих веществ.

Химическая технология — это отрасль химической науки, изучающая вещества и процессы их превращений в ходе химического производства.

Химическая технология изучает такие производственные процессы переработки, которые хотя бы на одной стадии связаны с изменением состава, строения и свойств веществ, то есть с превращением их в другие вещества.

Как химическое производство не может рассматриваться в виде некой укрупнённой лабораторной установки, так и химическая технология как наука не может быть сведена только лишь к теоретической химии. В то же время между этими отраслями химической науки существует взаимосвязь, так как химическая технология на определённых этапах изучения технологического процесса использует понятия, законы и выводы теоретической химии.

Задание. Найдите сходство и различия между реакцией, происходящей в лабораторных условиях, и реакцией, осуществляемой в промышленных масштабах в реакторе. Покажите это на конкретном примере.

Для осуществления синтеза в промышленных условиях важно учитывать следующие факторы:

- доступность и стоимость компонентов сырья и энергии;
- конструкцию аппарата (реактора) и коррозионно-стойкие материалы для его изготовления;
- методы ускорения подачи компонентов в зону реакции и меры по их осуществлению;
- способы обеспечения оптимального теплового режима процесса;
- меры по защите окружающей среды от продуктов процесса.

Научные принципы производства. Производственные процессы в химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях могут существенно различаться видом сырья и продукции, условиями проведения, мощностью аппаратуры и т. д. Однако при всём многообразии конкретных процессов современного химического производства они имеют одну общую составляющую — сложную химико-технологическую систему, состоящую из большого числа аппаратов и разнообразного оборудования (узлов) и связей (потоков) между ними.

Любое химическое производство опирается на определённые научные принципы его организации.

Общие научные принципы современного производства

- Электрификация, механизация и автоматизация производственных процессов.
- Непрерывность (поточность) производства.
- Комплексное и полное использование сырьевых и энергетических ресурсов.
- Интенсификация производства.
- Стандартизация всех видов продукции; специализация и кооперирование производства.
- Охрана труда и окружающей среды.

Задание. Рассмотрите, как приведённые принципы реализуются в производстве чугуна и стали и при производстве серной кислоты.

Однако в химическом производстве важно учитывать и специфические принципы, обусловленные закономерностями химических процессов. Для достижения высокой производительности аппаратов необходимо обеспечение оптимальной скорости химических реакций и высокого выхода продуктов. Поэтому специфические принципы химического производства связаны с *факторами, действующими на скорость химических реакций*.

Специфические научные принципы химического производства

- Применение активных реагентов (например, в доменном процессе добавление пара к воздушно-кислородному дутью позволяет применить активный при высоких температурах восстановитель — водород).
- Повышение концентрации реагирующих веществ (обогащение сырья, высокие давления газов, противоток для реакций, протекающих с большой скоростью, и прямоток для медленно протекающих, избыток одного из реагирующих веществ и др.).
- Поддержание оптимальных температур за счёт усреднения состава, непрерывности процесса, с помощью теплообмена.
- Создание оптимальной поверхности соприкосновения реагирующих веществ (измельчение крупных кусков и агломерация пылевидных материалов, использование насадок, распылителей и т. д.).
- Применение катализаторов.

Соблюдение перечисленных научных принципов позволяет достичь максимальной экономической эффективности, интенсифицировать производство, обеспечить его высокую рентабельность.

Металлургия. Наряду с керамикой и древесиной металлы относятся к числу наиболее распространённых конструкционных материалов и используются человеком с глубокой древности. По своим масштабам производство металлов сопоставимо с производством таких промышленных продуктов, как цемент, целлюлоза, полимерные материалы.

В соответствии с *промышленной классификацией* металлы подразделяют на *чёрные*, к которым относятся железо и его сплавы, марганец и хром, производство которых связано с производством чугуна и стали, и *цветные*. Термин «цветные металлы» употребляется условно, так как из всех металлов этой группы только золото и медь имеют ярко выраженную окраску.

Сырьём в производстве металлов служат **металлические руды**. За исключением небольшого числа (платина, золото, серебро, иногда ртуть и медь) металлы находятся в природе в виде химических соединений, входящих в состав металлических руд.

Металлическая руда — горная порода, содержащая в своём составе один или несколько металлов в таких соединениях, количествах и концентрациях, из которых возможно и целесообразно их извлечение при современном уровне обогащательной и металлургической техники.

По числу содержащихся в руде металлов их делят на *монометаллические* (простые) и *полиметаллические* (комплексные).

К полиметаллическим относится большинство руд цветных металлов (медные, медно-никелевые и свинцово-медно-цинковые руды), содержащие до 10–15 различных металлов.

По форме нахождения металла руды делятся:

- на *самородные*, содержащие металлы в свободном состоянии (М);
- *окисленные*, в которых металлы присутствуют в форме различных кислородных соединений (оксидов MO_n , гидроксидов $M(OH)_n$, солей многоосновных кислородных кислот);
- *сульфидные*, содержащие сульфиды (MS) и полисульфиды (MS_n) металлов;
- *галогенидные*, в которых содержатся соли галогеноводородных кислот (MG_n).

Использование металлов в народном хозяйстве зависит не только от их специфических свойств, но и от разведанных запасов и доступности руд и возможности промышленного выделения металлов из их соединений в этих рудах. В земной коре содержание металлов весьма неравномерно. Наиболее распространены элементы, имеющие нечётные и малые номера

в периодической таблице. В таблице 71 приведено содержание металлов в земной коре в порядке его убывания.

Таблица 71. Содержание металлов в земной коре

Металл	Содержание, %	Металл	Содержание, %
Алюминий	7,50	Вольфрам	$7 \cdot 10^{-3}$
Железо	4,70	Молибден	$1 \cdot 10^{-3}$
Кальций	3,40	Свинец	$8 \cdot 10^{-4}$
Натрий	2,64	Олово	$6 \cdot 10^{-4}$
Калий	2,40	Уран	$5 \cdot 10^{-4}$
Магний	1,94	Селен	$8 \cdot 10^{-5}$
Титан	0,58	Платина	$2 \cdot 10^{-5}$
Цинк	0,02	Серебро	$4 \cdot 10^{-6}$
Никель	0,018	Золото	$5 \cdot 10^{-7}$
Медь	0,01	Рений	$1 \cdot 10^{-7}$

Руды или образуют в земле естественные скопления (месторождения), или содержатся в очень небольших концентрациях в виде изоморфных примесей в основных минералах (рассеянные металлы).

Основную массу металлов извлекают из руд, содержащихся в земной коре (литосфере). Потенциальным источником металлов можно считать и воды Мирового океана, содержащие до 3,5 % растворённых солей.

Металлургические процессы. В основе производства металлов лежат *металлургические процессы*.



Металлургические процессы — технологические процессы извлечения металлов из руд и отходов производства.

В общем случае металлургический процесс включает три последовательные стадии.

Стадии металлургического процесса

- Подготовка руды — превращение её в состояние, обеспечивающее извлечение из руды металла.
- Восстановление химического соединения, в виде которого металл содержится в руде, до свободного металла.
- Вторичная обработка полученного металла.

Процессы восстановления металлов из руд различаются по природе восстановителя и по условиям восстановления (табл. 72).

Таблица 72. Процессы восстановления металлов из руд

Методы восстановления	Определение	Примеры
Гидрометаллургическое	Восстановление химическими восстановителями из водных растворов	$\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
Пирометаллургическое	Восстановление химическими восстановителями при высокой температуре из расплавов или твёрдой фазы	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$
Электрогидрометаллургическое	Восстановление электрическим током из водных растворов	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$
Электропирометаллургическое	Восстановление электрическим током при высокой температуре из расплавов	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\bar{e} = 2\text{Al} + 3\text{O}^{2-}$

Оба случая восстановления электрическим током представляют собой процессы электролиза в водных растворах или расплавах электролитов, при которых восстанавливаемый металл выделяется на катоде.

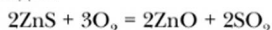
При восстановлении металлов из их соединений необходимо учитывать как принципиальную осуществимость этого процесса, так и полноту его протекания, от которой зависит экономичность процесса.



Вспомните, как оценить возможность осуществления процесса с точки зрения химической термодинамики.

Рассмотрим, какие восстановители могут быть использованы в металлургии (табл. 73).

Для извлечения металлов из сульфидных руд проводят *окислительный обжиг сульфидов*, а затем восстанавливают металлы из соответствующих оксидов:



Для извлечения металлов из карбонатов сначала проводят *термическое разложение карбонатов*:



а затем опять-таки восстанавливают металлы из соответствующих оксидов.

Таблица 73. Восстановители и способы восстановления металлов, используемые в металлургии

Восстановитель (способ восстановления)	Характеристика	Примеры
Водород	При нагревании восстанавливает многие металлы из их оксидов	$\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$
Углерод (карботермия)	Углерод (в виде кокса) является часто используемым восстановителем в металлургии. Привлекает его относительно низкая цена, что позволяет использовать его в многотоннажных производствах металлов	$\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$
Оксид углерода (II)	Является одним из сильнейших восстановителей в металлургии	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ (450–500 °C) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ (500–700 °C) $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ (700–800 °C)
Металлы (металлотермия)	Некоторые активные металлы могут быть использованы для восстановления других металлов из их оксидов. В качестве металлов-восстановителей наиболее часто используются алюминий (алюмотермия) и магний (магнийтермия)	$2\text{Al} + 3\text{CuO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{Fe}$
Электролиз расплавов	Единственный способ получения щелочных металлов из солей	$2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$
Термическая диссоциация галогенидов	Используется для получения менее активных металлов	$2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \uparrow$

Основные понятия

Химическая технология • Научные принципы производства • Metallургия • Металлические руды • Metallургические процессы • Metallургия

Вопросы и задания

- ▲ 1. По каким критериям классифицируют металлические руды? Приведите различные варианты классификации металлических руд.
- 2. Какие факторы важно учитывать при осуществлении синтезов в промышленных условиях?
- 3. На каких свойствах металлов основано их широкое применение?
- 4. Перечислите научные принципы, которые важно соблюдать при проектировании химического производства. Приведите примеры реализации этих принципов.
- 5. Укажите наиболее часто встречающиеся восстановители, используемые в металлургии. Каковы особенности каждого из этих восстановителей?
- 6. Выберите наиболее оптимальные способы получения следующих соединений:
 - а) цинка из сульфида цинка;
 - б) железа из карбоната железа (II);
 - в) меди из карбоната гидроксомеди (II);
 - г) натрия из гидроксида натрия;
 - д) вольфрама из оксида вольфрама (VI).Процессы могут быть как одностадийными, так и состоять из нескольких стадий.
- 7. Какую массу чугуна с массовой долей железа 92 % можно получить из окатышей, которые производит в течение 30 дней установка мощностью 2500 т в сутки? Массовая доля Fe_3O_4 в окатышах составляет 85 %.
- ★ 8. Составьте схему, иллюстрирующую классификацию сырья по различным признакам.

- ?** Из курса химии 9 класса повторите темы, касающиеся производства серной кислоты, промышленного синтеза аммиака, коксохимического производства, производства метанола и этанола, уксусной кислоты. Какие химические производства вы изучили в 9 и 10 классах? Укажите области применения серной кислоты. Какие реакции лежат в основе производства серной кислоты? Укажите области применения этанола и метанола. Какие реакции лежат в основе промышленного производства этих веществ?

В ходе изучения курсов неорганической и органической химии вы познакомились с некоторыми производствами важнейших веществ, широко используемых в промышленности. В 9 классе вы изучали аммиак и процессы, которые лежат в основе его производства, принципиальную схему производства, не знакомясь подробно с устройством аппаратов и самим производственным процессом. Рассмотрим более подробно химическую технологию синтеза аммиака.

Аммиак применяется для получения азотной кислоты, ценного удобрения — мочевины $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, соды (Na_2CO_3) по аммиачному методу, для синтеза азотсодержащих органических веществ. Аммиак применяется как хладагент в холодильниках (он легко сжижается, а затем испаряется с поглощением большого количества теплоты). В медицине используется 10%-й раствор аммиака — нашатырный спирт.

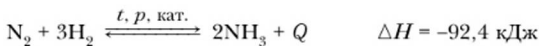
- ?** Почему перед человечеством чрезвычайно остро стоит проблема синтеза соединений азота?
При помощи каких химических реакций можно получить азотные соединения, исходя из молекулярного азота?

В первую очередь заслуживает внимания реакция азота с кислородом. Сырьём является воздух. Именно этот способ фиксации азота был реализован в промышленности в первом десятилетии XX в.

Вы помните, что в электрической дуге *азот реагирует с кислородом*:



Другим способом связывания азота является *синтез аммиака* из азото-водородной смеси. Синтез аммиака — обратимая реакция; равновесие при атмосферном давлении и повышенной температуре почти полностью смещено в сторону азота и водорода. Реакция каталитическая, катализатором служит металлическое железо:



Многочисленные исследования были проведены в период разработки промышленного способа синтеза аммиака в поисках активных катализаторов. Были испытаны тысячи веществ. В результате этих работ выяснилось, что железо оказалось наиболее подходящим и для синтеза аммиака. Обычно используется не чистое железо (оно быстро теряет активность), а *активированное*: железный катализатор сохраняет активность в течение нескольких лет, если в нём содержатся в незначительном количестве такие добавки, как оксид алюминия и оксид калия.



Как называют добавки к катализаторам, которые повышают их активность и стабильность?

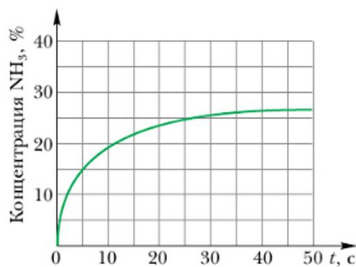


Рис. 70. Зависимость производительности катализатора от продолжительности контакта с азотоводородной смесью

При участии наиболее активных катализаторов скорость синтеза становится заметной лишь при температурах не ниже 300 °С. В соответствии с законом действующих масс скорость реакции падает с уменьшением концентраций исходных веществ: концентрация аммиака по мере осуществления реакции увеличивается сначала очень быстро, затем медленнее, а при приближении к равновесию — очень медленно (рис. 70).

По диаграмме содержание аммиака в газовой смеси через первые 10 с от начала реакции равно приблизительно 19 %.

Для достижения равновесия необходимо около 40 с, то есть за следующие 30 с оно повышается только на 7,5 %.

Кратко реакцию синтеза аммиака можно охарактеризовать как экзотермическую, обратимую, гетерогенно-каталитическую.

Оптимальные условия промышленного синтеза аммиака. Рассматривая оптимальные условия синтеза, обратим внимание на трудность получения высокого выхода продукта. При этом азотоводородная смесь дорога, и, следовательно, её нужно использовать полнее. Существует два пути оптимизации синтеза аммиака.

Проблема. Укажите, в каком направлении нужно менять температуру и давление для смещения равновесия в сторону образования аммиака (табл. 74).

Таблица 74. Равновесные концентрации аммиака в стехиометрической смеси азота и водорода

Температура, °C	Процент по объёму при давлении, МПа					
	0,0981	9,81	19,62	98,1	196,2	343,4
400	0,4	25,12	47,00	79,82	93,07	97,73
450	0,22	16,43	35,82	69,69	89,83	97,18
500	0,12	10,61	26,44	57,47	—	—
550	0,08	6,82	19,13	41,16	—	—

Повышение давления смещает равновесие в сторону образования аммиака. Можно вести процесс при высоком давлении, близком к 300 МПа. Это связано с конструированием аппаратуры, стойкой при очень высоком давлении и довольно высокой температуре. К тому же водород, азот и аммиак взаимодействуют при этих условиях со сталями. Расход энергии на сжатие газов растёт с повышением давления и остаётся довольно высоким.

Можно не добиваться высокого выхода аммиака за один проход газовой смеси через слой катализатора, а при невысоком давлении выделить из газовой смеси образовавшийся аммиак и вернуть непрореагировавшую азотоводородную смесь обратно в реакционный аппарат, то есть вести процесс *с циркуляцией азотоводородной смеси в замкнутом цикле*.

Оптимальным является давление, близкое к 20 МПа (на большинстве современных установок синтез проводится при давлениях 15, 30 или 50 МПа). По сравнению с установками, работающими под более высоким давлением, на этих установках меньше расход энергии на сжатие газа, дешевле аппаратура, а значит, дешевле и продукт.

Экономические расчёты показывают, какая степень превращения является оптимальной при прочих данных условиях. Содержание аммиака в газовой смеси после реактора поддерживают на уровне 15–20 % по объёму.

На современных установках аммиак выделяют охлаждением газа последовательно в водяных и аммиачных холодильниках. Затем в сепараторе жидкий аммиак отделяют от газа и направляют в сборники. Азотоводородную смесь возвращают в колонну синтеза, для чего её нужно дополнительно сжать.

Каков же оптимальный состав азотоводородной смеси? Отношение азота к водороду целесообразно поддерживать в соотношении, близком по объёму к стехиометрическому (1:3). Газовую смесь тщательно очищают от ядовитых для катализатора веществ: в газе не должно быть соединений серы; содержание кислорода и кислородных соединений допускается в очень малых концентрациях. Исходные вещества — азот и водород — всегда содержат немного примесей (аргон, метан и др.). Эти вещества не отравляют катализатор (они инертны в данном процессе), но при циркуляции смеси они

постепенно накапливаются в цикле. Чтобы поддерживать их концентрацию на определённом уровне, приходится часть газовой смеси выпускать из цикла, вследствие чего выход продукта понижается. На заводах степень использования азотоводородной смеси достигает 96–98 %.

Выбор катализатора. Катализатор должен быть активным, долговечным, дешёвым. К настоящему времени испытаны десятки тысяч катализаторов, но наиболее удовлетворяющим современным требованиям считается железо, активированное добавками. Оно отвечает всем трём указанным выше требованиям. Однако исследования продолжаются. Большое внимание привлекает проблема получения катализаторов, активных при более низких температурах.

Выбор оптимальной температуры. Вы знаете, что оптимальным для обратимых экзотермических реакций является режим, при котором температура в ходе реакции понижается по мере повышения концентрации продукта реакции. Учитывая термостойкость и активность железного катализатора, можно постепенно понижать температуру с 550 до 450 °С при теплообмене с поступающим газом.

Оптимальная схема синтеза аммиака и устройство реактора. Азотоводородную смесь стехиометрического состава, свободную от ядов, с минимальным содержанием инертных веществ сжимают в турбокомпрессоре. Выходящую из реактора газовую смесь охлаждают последовательно в водяном и аммиачном холодильниках. Жидкий аммиак отделяют в сепараторах, а непрореагировавшую азотоводородную смесь дожимают в циркуляционном компрессоре и вместе со свежим газом направляют в реактор — колонну синтеза аммиака (рис. 71).

В колонне азотоводородную смесь необходимо нагреть до температуры, при которой начинается каталитическая реакция, и пропустить через слой железного катализатора (размер его частиц 5–6 мм в поперечнике). В ходе реакции избыточное тепло отводят и возможно полнее утилизируют теплоту реакции. Поэтому в колонне нужно разместить катализатор, теплообмен-

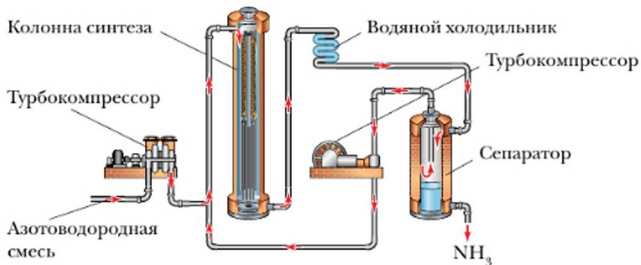


Рис. 71. Схема синтеза аммиака при давлении 30 МПа

ники для подогрева газа и регулирования температуры катализатора, трубы парового котла.

Рассмотрим **особенности аппарата**, в котором проводят реакцию при высоком давлении и температуре до 550 °С. Реакционные аппараты для синтеза аммиака представляют собой цилиндры с толщиной стенок корпуса около 25 см, диаметром до 2,1 м, высотой до 24 м. Стенки аппарата подвергаются изнутри давлению до 30 Мн/м², действию реагентов на углерод и другие вещества, входящие в состав сталей. Водород диффундирует через сталь при повышенных температурах и давлениях. Корпуса колонн для синтеза аммиака изготавливают из хромомолибденовых, хромоникелевых с добавкой титана и других легированных сталей.

Катализаторную коробку и теплообменник размещают внутри колонны синтеза аммиака так, чтобы между их стенками и корпусом колонны оставалось свободное пространство (рис. 72).

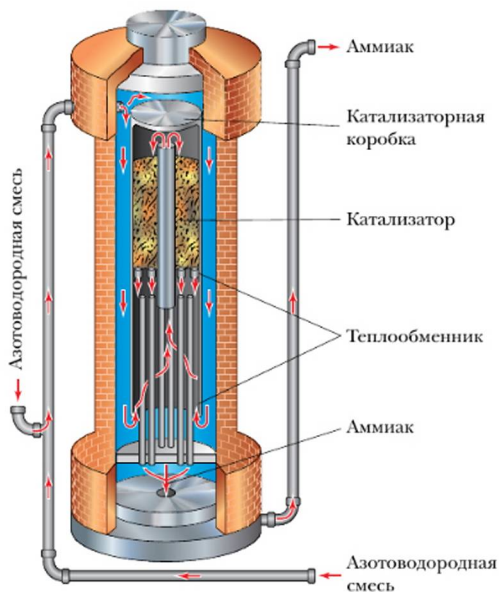


Рис. 72. Колонна синтеза аммиака

Азотоводородная смесь, имеющая температуру, близкую к обычной, поступает в колонну сверху и сначала проходит через эту щель. Благодаря непрерывному току газа корпус колонны нагревается внутри только до 60–80 °С, хотя температура катализатора доходит до 550 °С. Подогретая в теплообменнике азотоводородная смесь нагревается в теплообменных трубках, помещённых в слое катализатора, благодаря чему одновременно поддерживается оптимальный температурный режим. Из колонны газ выходит с температурой около 200 °С. Для более полного использования теплоты реакции в контактной зоне размещают трубы, по которым движется вода, превращающаяся в водяной пар.

Современные колонны синтеза выпускают до 1500 т аммиака в сутки — более 0,5 млн т аммиака в год, благодаря чему достигается очень большая экономия металла, удешевляется строительство, резко понижаются трудовые затраты.

Сырьё для синтеза аммиака — азот — получают из воздуха двумя способами: химическим и физическим. Сущность химического способа сводится к связыванию кислорода и осуществляется на заводах, производящих водород из метана.

Физический способ получения азота состоит из двух основных стадий. Первая — глубокое охлаждение воздуха до температуры, при которой он сжимается. Вторая — разделение жидкого воздуха ректификацией. Целесообразно наряду с азотом использовать также кислород и инертные газы.

Основные понятия

Синтез аммиака • Условия синтеза • Схема синтеза

Вопросы и задания

- ▲ 1. Почему при разрыве корпуса колонны синтеза происходили взрывы газовой смеси?
- 2. Вычислите, какое количество азота и водорода практически расходуется для производства 1 т аммиака.
- 3. Какие общие закономерности экзотермических, обратимых, гетерогенно-каталитических реакций используют при выборе оптимальных условий управления промышленным синтезом аммиака?
- 4. Сформулируйте общие принципы управления обратимыми реакциями с неблагоприятным положением равновесия при решении следующих задач:
 - а) получение высокого выхода продукта реакции;
 - б) использование специфического для циркуляционных схем способа увеличения производительности реакторов и катализатора;
 - в) подбор оптимального состава газовой смеси.

- ★ 5. Укажите перспективы совершенствования промышленного синтеза аммиака. (Можно наметить три предложения, относящиеся к проблеме катализа.) Оформите и представьте свои предложения в виде электронной презентации.

§54

Экологические проблемы химических производств



Что такое химическая экология и какие проблемы она решает?

Какую роль играет химико-экономический мониторинг в улучшении состояния окружающей среды?

Приведите примеры наиболее негативных последствий химического загрязнения биосферы.

Глобальные экологические проблемы — это истощение озонового слоя, усиление парникового эффекта и связанное с ними потепление климата Земли. Стали более интенсивными губительные для жизни кислотные дожди, деградация плодородных земель, белковый голод и дефицит энергетических ресурсов. Все эти и другие жизненно важные для человека и биосферы проблемы возникли при активной, но неразумной хозяйственной деятельности самого человека, нарушившей равновесие в природе. Однако эти проблемы ещё потенциально разрешимы при условии изменения отношения человека к окружающей среде.

Большой вред окружающей среде наносит возрастающее действие различных загрязнений. По своей природе *загрязнения разделяют на физические, химические, биологические*. В зависимости от источников загрязнений они могут быть *естественными* и *антропогенными*, вызванными человеческой деятельностью в окружающей среде. Степень их воздействия на живые организмы зависит от токсичности и устойчивости загрязнителей.

Физические загрязнения: электромагнитные, радиоактивные, шумовые, тепловые.

Химические загрязнения: отходы и выбросы химических производств, бытовые отходы, вещества-загрязнители (поллютанты) и др.

Биологические загрязнения: загрязнение окружающей среды живыми организмами (бактериями, микробами, насекомыми, растениями и др.) и продуктами их жизнедеятельности, сельскохозяйственные отходы.

Естественные загрязнения вызываются природными процессами (стихийные бедствия, естественные геологические процессы — выветривание горных пород, геохимический круговорот веществ и др.).

Антропогенные загрязнения являются результатом человеческой деятельности (энергетика, транспорт, химическое, металлургическое, нефтеперерабатывающее и другое производство, сельское хозяйство, коммунально-бытовые комплексы, потребительское отношение отдельных людей к природе и т. д.).

Итак, основной причиной загрязнения окружающей среды является антропологический фактор — активная, но не всегда целесообразная деятельность человека. В настоящее время в процесс производства вовлечена практически вся биосфера. Параллельно с научно-техническим прогрессом возрастает интенсивное использование природных ресурсов (лесов, угля, нефти, газа, воды, полезных ископаемых и др.). При этом нерациональное природопользование ведёт к загрязнению окружающей среды, истощению ресурсов, эрозии почвы.

Окружающую среду активно загрязняют отходы, выбросы и продукты химических производств.

Задание. Вспомните, как классифицируют отходы и каково их воздействие на окружающую среду (см. учебник химии для 10 класса).

Существуют разные источники химических загрязнителей окружающей среды: источники металлических токсикантов (Hg, Pb и др.) и неметаллических загрязнителей воздуха (NO_2 и другие оксиды азота, SO_2 , H_2S и прочие вещества, выбрасываемые сернокислотными и металлургическими заводами), процессы сжигания природного газа и т. д. К загрязнителям окружающей среды относятся многие продукты химических производств: хлорорганические соединения (ДДТ и др.), фосфорорганические (карбофос, хлорофос и др.), поверхностно-активные вещества, фенол, неорганические соединения ртути и т. д.

Атомная энергетика загрязняет окружающую среду радиоактивными изотопами (радионуклидами), являющимися источником опасного для жизни ионизирующего излучения. При этом нормально работающие АЭС дают прибавку к общему радиационному фону лишь 0,01 %, в то время как теплоэнергетика даёт основную массу загрязнителей и является экологически более неблагоприятной. Ещё более чистыми являются аккумуляторы солнечной энергии и ветровые микроэлектростанции, но они не могут удовлетворить потребности в электроэнергии.

Причины производственного загрязнения окружающей среды кроются и в том, что ряд химических производств использует уже морально устаревшие технологии. В их работе не всегда соблюдаются допустимые технологические режимы и предельно допустимые концентрации выбросов, неэффективно работают очистные сооружения. Часто непродуманным и нерентабельным является размещение производств и использование сырья и энергии. Главный источник разрушительных для природы процессов — экстенсивный путь развития производств, бюрократическое мышление людей.

Итак, *экологические проблемы, обусловленные химическими производствами*, можно разделить на три группы:

- загрязнение окружающей среды из-за несовершенства технологий и оборудования, несоблюдения режимов химико-технологических процессов и связанных с этим отходов, аварий, выбросов;
- загрязняющее воздействие продуктов производства при их транспортировке и производственном и бытовом использовании;
- проблема утилизации промышленных и бытовых отходов.

Вместе с тем важно обратить внимание на то, что химическая природа возникновения многих экологических проблем, широкое участие химии в разных областях жизни часто делают её в глазах людей главной виновницей загрязнения окружающей среды и ухудшения здоровья населения, вызывая боязнь ко всему химическому (хемофобию) и убеждённость многих людей, что химия — основной источник экологических бед.

Основными загрязнителями являются не химические производства, а промышленные предприятия в целом, энергетика, транспорт (выхлопные газы, продукты нефтепереработки), сельское хозяйство и т. д.

Например, главными источниками загрязнения атмосферного воздуха и почвы являются предприятия энергетики, которые дают 25 % всех выбросов. Высокий выход загрязнения (большой, чем химия) дают энергетические комплексы, особенно ТЭЦ, — 28,8 % загрязнителей; металлургия — 26,2 %; нефтяная и газовая промышленность — 7,1 %. Серьёзный урон окружающей среде, особенно почве и гидросфере, наносят скотоводческие фермы, сточные воды разных производственных предприятий и бытовые стоки.

Серьёзной проблемой в предупреждении загрязнений окружающей среды, решаемой химией, является **утилизация отходов**. При быстром накоплении твёрдых отходов пока только небольшая их часть поступает на вторичную переработку (бумага, металлолом и др.). При этом большинство отходов одного производства используется как сырьё в производстве других продуктов. Примером такого комплексного использования сырья в системе «отходы — сырьё» может служить кооперирование металлургических, серно-кислотных и газоперерабатывающих производств.

Задание. Приведите примеры комплексного использования сырья и отходов.

Другой проблемой предупреждения загрязнения окружающей среды, решаемой химией, является **создание малоотходных и безотходных технологий**.

Третьей важной проблемой химической технологии в области уменьшения загрязняющего воздействия промышленных производств на окружа-

ющую среду является *создание новых безопасных продуктов*, заменяющих экологически вредные.

Примером практического решения этой проблемы является создание новых высокомолекулярных соединений, не загрязняющих окружающую среду. Например, замена поливинилхлорида, используемого для производства упаковок пищевых продуктов, которые плохо разрушаются под воздействием факторов окружающей среды, на полиметилметакрилат, отходы которого утилизируются почвенными микроорганизмами. Создаются также и другие полимерные материалы со специальными добавками, которые легко разрушаются под действием тепла, света или бактерий.

Разнообразные химические воздействия на атмосферу, стратосферу, гидросферу и литосферу Земли неизбежно ведут к необходимости решения проблемы защиты окружающей среды. Важной проблемой защиты окружающей среды от вредных воздействий является соблюдение **экологического мониторинга**. Его основная задача — отслеживание состояния окружающей среды и комплексный экологический контроль над содержанием веществ-загрязнителей.

Программа защиты окружающей среды предусматривает также обязательное международное сотрудничество в области экологических проблем, выработку программ по защите природы и соблюдение их требований.

Учитывая изложенный выше материал, обобщим основные направления защиты окружающей среды от химических воздействий (табл. 75).

Таблица 75. Основные направления защиты окружающей среды от химического загрязнения

Предупреждение образования отходов	Обезвреживание образующихся отходов	Нейтрализация загрязнителей в окружающей среде	Мониторинг окружающей среды
1	2	3	4
Применение безотходных и малоотходных технологий. Переход на экологически чистые источники энергии	Очистка сточных вод и газовых выбросов. Повторная переработка и использование отходов в качестве	Устранение нефтяных пятен в почве и водоёмах. Известкование почвы и воды, гипсование почвы	Система стандартов (ПДК, ПДВ, ПДОК, ПДЭН). Химическая диагностика. Наблюдения за изменениями окружающей среды.

1	2	3	4
и безвредные сырьё и продукты производства. Защита металлов от коррозии	сырья и полезных материалов. Захоронение отходов		Участие в международных программах по охране окружающей среды и выполнение системы природоохранных мер

Основные понятия

Источники и виды химических загрязнений • Проблемы сохранения окружающей среды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какое влияние оказывают химические производства на окружающую среду? Приведите примеры.
- ▲ 2. Какова роль химической науки и производства в создании и разрешении экологических проблем? Приведите примеры.
- ▲ 3. Что такое экологический мониторинг и каковы его задачи?
- 4. К какой группе загрязнений окружающей среды вы отнесёте: поверхностно-активные вещества, попадающие в городскую канализацию при использовании синтетических моющих средств; сернистый газ, выделяющийся с продуктами сжигания угля; удобрения и пестициды, смытые с полей в водоёмы?
- 5. Рассчитайте массу диоксида азота в 1 м^3 воздуха, если в классе размером $10 \times 5 \times 3 \text{ м}$ без соблюдения техники безопасности проведена реакция 10 г меди с избытком концентрированной азотной кислоты (допустите, что выход NO_2 составил 100%). Будет ли превышена в результате опыта предельно допустимая концентрация (ПДК) NO_2 , которая составляет $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$?
- ✳ 6. Используя любые средства информации, определите наиболее распространённые источники выделения оксида серы (IV) и оксида азота (IV) в окружающую среду. Представьте свои результаты в форме схемы-конспекта в электронном виде.

Новые вещества и материалы

(Дополнительный материал к главе 11)

В последние десятилетия появилось множество материалов с полезными свойствами. Среди новых материалов, которые вошли в нашу жизнь, можно назвать **полиуретан**.

В настоящее время к полиуретанам относят обширный класс полимеров, зачастую сильно отличающихся строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы $-\text{NHCOO}-$.

Полиуретан является неплавкой термореактивной пластмассой с ярко выраженной ячеистой структурой. Только 3 % от его объёма занимает твёрдый материал, образующий каркас из рёбер и стенок. Эта кристаллическая структура придаёт материалу механическую прочность. Остальные 97 % объёма занимают полости и поры, заполненные газом фторхлорметаном с чрезвычайно низкой теплопроводностью, причём доля замкнутых пор достигает 90–95 %.

Полиуретаны являются универсальным материалом: на их основе производят эластичные, полужёсткие и жёсткие материалы. Полиуретаны перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьём, заливкой. На их основе получают все известные типы материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, в виде плит, листов, блоков, профилей, волокон, плёнок. Изделия и конструкции на основе полиуретанов используют во всех без исключения отраслях промышленности (рис. 73).

Полиуретановые эластомеры характеризуются высокими значениями прочности, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров: массивные шины для внутризаводского транспорта, надёжность которых в 6–7 раз больше, чем шин из углеродородных каучуков; детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, гидроциклов и трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности. Тонкими листами полиуретановых эластомеров покрывают лопасти вертолётов, что надёжно защищает детали от абразивного износа и повышает срок их эксплуатации более чем в два раза. Из них изготавливают конвейерные ленты, рукава, разнообразные

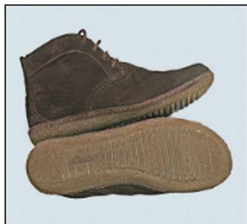


Рис. 73. Изделие из полиуретана (подошва)

уплотнительные детали, которые применяют в угледобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, детали машин, валики для текстильной и бумажной промышленности, уплотнения гидравлических устройств шахтных крепей и масляно-пневматических амортизаторов железнодорожного транспорта. Наиболее широко эти полимеры применяются в автомобилестроении. Из них изготавливают подшипники скольжения рулевого механизма, элементы для передней подвески, вкладыши рулевых тяг, самосмазывающиеся уплотнения, топливостойкие клапаны, маслостойкие детали, рычаги переключения передач. В обувной промышленности полиуретановые эластомеры используют для изготовления сравнительно дешёвых и износостойких подошв, а также применяют в качестве искусственной кожи.

Пенополиуретаны. Процесс образования пенополиуретанов гораздо сложнее, чем процессы, протекающие при получении не вспененных полиуретанов, поскольку здесь приходится сталкиваться с явлениями, характерными для коллоидных систем. Для улучшения пенообразования к системе обычно добавляют воду, за счёт реакции которой с изоцианатом выделяется углекислый газ, необходимый для вспенивания.

Основными потребителями эластичных пенополиуретанов являются мебельная промышленность, автомобилестроение и обувная промышленность. Жёсткие пенополиуретаны являются одними из наиболее распространённых строительных материалов. Эти лёгкие, но достаточно прочные пенопласты обладают очень низкой теплопроводностью, малой паропроницаемостью, высокой адгезией к металлу, штукатурке и древесине. Их также используют для изоляции холодильных камер, утепления жилых зданий, теплоизоляции трубопроводов, промышленных и административных зданий, в качестве связующих для изготовления древесностружечных плит взамен мочевиноформальдегидных смол.

Ещё одним примером перспективных и сравнительно новых материалов, используемых в промышленности, являются углеродопласты (карбопласты, углепластики) — пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя углеродные волокна (в виде жгутов, матов, рубленых волокон). Карбопласты — прочные, жёсткие, термически и химически устойчивые электро- и теплопроводные материалы с небольшой плотностью и низкими коэффициентами линейного расширения и трения. Из углеродопластов изготавливают детали летательных аппаратов, судов, автомобилей, спортивный инвентарь и др.

Выводы

1. Наука о способах и процессах производства продуктов из природного сырья — химическая технология.
2. Химико-технологическая система — совокупность всех процессов и средств для их проведения с целью получения продукта заданного качества и в требуемом количестве.

3. Общими принципами научной организации химического производства являются: электрификация, механизация и автоматизация производственных процессов; непрерывность (поточность) производства; комплексное и полное использование сырьевых и энергетических ресурсов; интенсификация производства; стандартизация всех видов продукции; специализация и кооперирование производства; охрана труда и окружающей природы. Специфические принципы химического производства обусловлены его особенностями, связанными с закономерностями осуществления химических процессов. К ним относят: применение активных реагентов; повышение концентрации реагирующих веществ; поддержание оптимальных температур за счёт усреднения состава, непрерывности процесса, с помощью теплообмена; создание оптимальной поверхности соприкосновения реагирующих веществ; применение катализаторов.

4. Сырьё — природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции. Полупродукт — сырьё, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потреблённое в качестве готового целевого продукта. Отходами производства называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утративших свои качества.

5. Химическая экология, исследующая характер и последствия химического воздействия на окружающую среду, занимается решением экологических проблем в условиях глобального экологического кризиса.

6. Развитие химии по отношению к биосфере играет двойственную роль: с одной стороны, химические производства загрязняют окружающую среду поллютантами, с другой стороны, очистка окружающей среды возможна только на основе достижений современной химии.

§55

Научные методы познания веществ и химических явлений



Назовите методы, которые вы использовали при изучении веществ и химических процессов.

Дайте характеристику этих методов.

В процессе изучения химии в школе вы уже познакомились со многими методами научного познания (наблюдение, химический эксперимент, описание, объяснение, сравнение, обобщение и др.). Вы использовали методы очистки и идентификации веществ, химического анализа и синтеза, познакомились с некоторыми методами исследования веществ.



Метод — способ познания окружающей действительности, способ достижения цели, определённым образом упорядоченная деятельность.

В химической науке **метод** — это способ познания и исследования веществ и их превращений. Метод отражает совокупность правил и способов познавательной и научно-исследовательской деятельности.

Многие методы исследования веществ требуют сложной аппаратуры, современной компьютерной техники. Например, химический эксперимент нуждается в определённой технике, приборах, лабораторном оборудовании, реактивах, в строгом соблюдении техники безопасности. Он осуществляется в специальных химических лабораториях (рис. 74).

Метод — обязательный элемент научного познания.

В науке выделяют два основных уровня научного познания: **эмпирический** и **теоретический**.



Рис. 74. Современная химическая лаборатория

Эмпирический уровень химического познания и его методы. Эмпирический уровень — это первая ступень познания химии, непосредственно связанная с опытным изучением веществ и их превращений.

Различают **три основные стадии эмпирического исследования:**

- 1) получение данных об изучаемом объекте с помощью опытов и экспериментального наблюдения;
- 2) первичная обработка результатов опыта;
- 3) обобщение данных опыта, выявление эмпирических закономерностей, выводы.

Главными методами эмпирического познания являются: *наблюдение* веществ и их явлений в природе, в химической лаборатории, на производстве, *экспериментальное исследование* веществ и *описание* наблюдений и экспериментов.

В химии изучение веществ и их свойств осуществляется в химическом кабинете при ознакомлении с их образцами и при выполнении **опытов** (растворение веществ, проведение химических реакций и др.), а также при постановке химических экспериментов. В отличие от наблюдения и опыта в **химическом эксперименте** исследователь (ученик) вносит определённые изменения как в сам объект изучения (измельчение вещества, изменение концентрации раствора), так и в условия осуществления его реакций (нагревание, применение катализатора).

В некоторых экспериментах осуществляются **измерения** физических величин, таких как масса, плотность, объём, температуры кипения и плавления веществ. Измерения необходимы для количественного описания веществ и химических реакций и установления химических закономерностей. Д.И. Менделеев широко использовал в своих исследованиях измерения, указывая, что наука начинается тогда, когда начинают измерять.

Наблюдение осуществляется непосредственно или косвенно с помощью приборов. Наблюдение всегда должно быть целенаправленным.

В научном и учебном познании наблюдение часто используется вместе с химическим экспериментом.

Химический эксперимент — специальный метод химического познания, активное практическое воздействие на исследуемые вещества и другие объекты, изучаемые химией.

Экспериментальный метод — отличительная особенность естественных наук. Химический эксперимент — важнейший метод химии и средство познания природы. Изучая химию в школе, вы неоднократно наблюдали демонстрационный эксперимент, проводимый учителем, и делали эксперимент сами.

В ходе химического эксперимента исследователь сознательно и планомерно вмешивается в природу веществ, в естественный ход протекания процессов. Подтвердим это следующим экспериментом. Вам известно, что разложение пероксида водорода является одним из способов получения кислорода в лаборатории. Установим условия возникновения и определим факторы, влияющие на скорость этой реакции (рис. 75).



1. В две укрепленные в штативе пробирки наливаем 3%-й раствор пероксида водорода. Нагреем раствор в пробирках. Мы видим образование газа. С помощью тлеющей лучинки убедимся, что этот газ — кислород. Следовательно, условием возникновения реакции разложения пероксида водорода является нагревание.

2. Добавляем в одну пробирку немного порошка оксида меди (II). Выделение кислорода ускоряется, пузырьков становится больше. Во вторую пробирку добавляем несколько капель ортофосфорной кислоты. Реакция замедляется и постепенно прекращается.

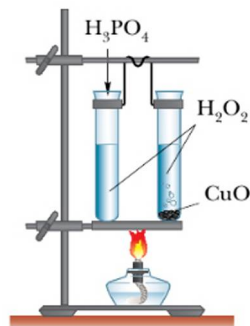


Рис. 75. Разложение пероксида водорода при нагревании

Эксперимент всегда планируется. В любом эксперименте необходимо целенаправленное наблюдение.

В химии изучается не только *качественная* сторона веществ и их свойств, но и *количественная*. Для этого применяются количественный эксперимент, измерения, расчёты, математический аппарат при обработке результатов.

Задание. Приведите примеры количественных экспериментов, с которыми вы познакомились на уроках. Дайте описание опытов разложения и синтеза воды. Каковы цели этих опытов?

При проведении эксперимента надо строго соблюдать правила техники безопасности (рис. 76). Большое значение в проведении эксперимента имеют его предварительная подготовка, проверка необходимости оборудования и реактивов, техника и методика его исполнения, а также контроль за его ходом, объяснение его результатов и устранение последствий.

Результаты экспериментов обязательно фиксируются и истолковываются.



Рис. 76. Химический эксперимент в школе



Рис. 77. Газовый хроматограф

Важными видами химического эксперимента являются *химический анализ* и *химический синтез*.

Химический анализ направлен на получение данных о составе химического соединения путём разложения на составляющие его ионы или атомные группы.

Методы химического анализа многообразны. В современной химии выделяются следующие **виды химического анализа**:

- 1) органический и неорганический;
- 2) качественный и количественный;
- 3) макрохимический, полумикрохимический, микрохимический и ультрамикрохимический.

Осуществление этих методов в научно-исследовательской деятельности требует сложной аппаратуры: хроматографов (рис. 77), спектрографов, анализаторов и др.

Химический синтез — это совокупность конкретных химических приёмов и действий исследователя, направленных на получение (синтез) новых веществ с предполагаемыми свойствами.

Химический синтез — важнейший метод исследования, с помощью которого изучается строение химических соединений и создаются новые вещества и материалы сначала в лаборатории, а затем в промышленности (рис. 78).

Характерной особенностью химического синтеза является то, что он используется как метод получения соединений, в природе не встречающихся. Особое место в этом принадлежит **промышленному органическому синтезу** (рис. 79).



Рис. 78. Современное химическое производство

Полученные в ходе эмпирического познания данные подвергаются логической обработке (анализу, сравнению, обобщению). Результаты наблюдений опытов и экспериментов фиксируются в формах, описаниях, схемах, таблицах, графиках.

Задание. Дайте сравнительное описание физических свойств меди и черенковой серы (см. план описания физических свойств вещества в учебнике химии для 8 класса, § 4).

Для описания химических объектов используют научный язык химии.

Теоретический уровень познания веществ и его методы. На эмпирическом уровне познания исследуются явления, на теоретическом — их сущность.

Сущность химических элементов отражает внутренние связи и отношения их количественных (заряд ядра, атомная масса и др.) и зависимых от них качественных характеристик (электронная структура атома, характер элемента и др.), выявляемых и объясняемых на основе современной теории строения атома и учения о периодичности.

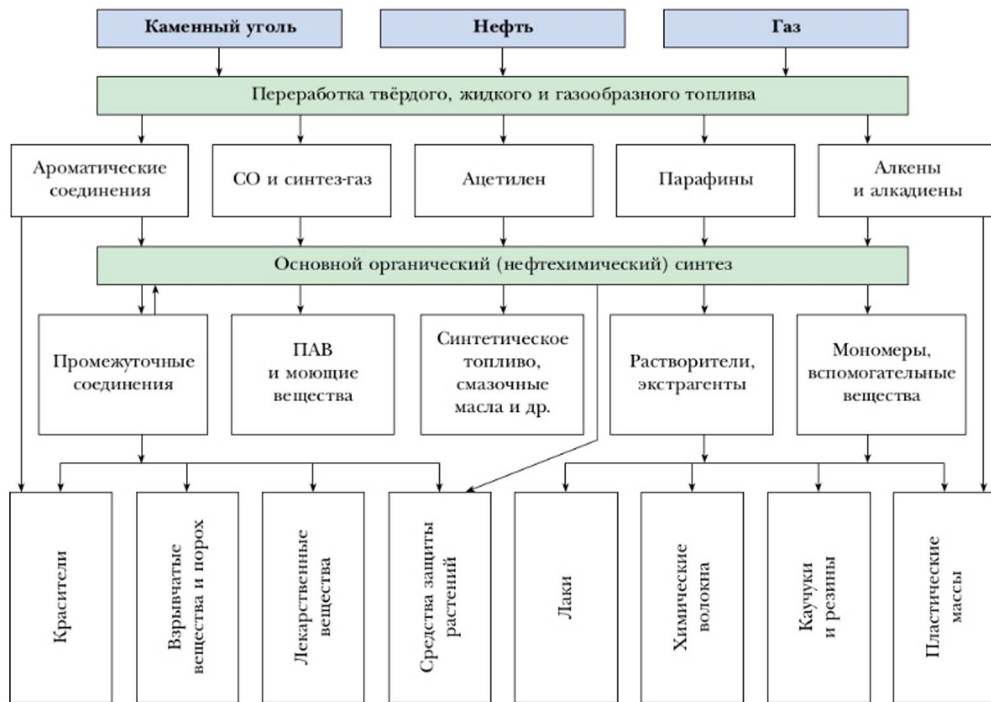


Рис. 79. Виды промышленного органического синтеза

Выделяют **три стадии теоретического исследования**:

- 1) выявление исходной теории как базиса для обобщения и объяснения явлений;
- 2) обобщение знаний и построение их теоретических систем;
- 3) функциональное применение теоретических системных знаний (функции — описание, объяснение, прогнозирование и моделирование).

Методы теоретического познания — это *теоретическое описание*, *объяснение* и *обобщение*.

Теоретическое описание — это описание явлений через теорию. Оно непосредственно связано с объяснением. Например, раскрытие сущности химического элемента на основе теории строения атома и периодической системы. (См. алгоритм составления характеристики химического элемента, § 4.)

Теоретическое объяснение призвано вскрыть сущность явлений, ответить на главный вопрос: «В чём причина явления?» Примером теоретического объяснения может служить раскрытие периодического изменения свойств элементов в зависимости от возрастания заряда ядра атома и изменения конфигурации электронных оболочек.

Теоретическое обобщение заключается в том, что знания определённой области химии о её объектах подводятся под общие законы и теории в целях их интеграции и систематизации. Так, знания о строении веществ подводятся под современную теорию строения веществ, а знания о химической реакции — под законы сохранения массы и энергии. Теоретическое обобщение — необходимое условие создания теоретических систем знаний.

С теоретическими методами познания тесно связаны *логические методы*. В их основе лежат уже известные вам мыслительные приёмы: сравнение, анализ и синтез, индукция и дедукция, аналогия и другие, составляющие основу интеллектуальной деятельности.



Какие из перечисленных логических методов вы применяли при изучении химии и с какой целью? Раскройте сущность этих методов. Приведите примеры их использования при изучении других предметов.

Сравнение — один из основных логических методов. Изучение любого объекта начинается с того, что путём сравнения его отделяют от других известных объектов и устанавливают сходство с другими родственными объектами. Сравнение лежит в основе классификаций веществ и химических реакций.

Задание. Используя метод сравнения, установите сходство и различия в строении и свойствах оксида углерода(IV) и оксида кремния(IV).

Сравнительный метод используют все науки. Для химии особое значение он приобрёл благодаря Д.И. Менделееву и его учению о периодичности.

Моделирование в познании химии. Особое значение в химическом познании имеет метод *моделирования*. Это один из наиболее часто применяемых методов.



В каких целях используется моделирование в изучении химии и в чём его суть?

Какие виды моделей использовались в обучении химии и с какой целью? Приведите примеры.

Моделирование — это метод практического или теоретического изучения химии. Метод моделирования основан на принципе соответствия объекта (оригинала) и его модели (заместителя). Сущность моделирования заключается в том, что при изучении какого-либо химического соединения или явления создаётся его модель, которая служит объектом исследования этого явления, источником знаний о нём.

Модели помогают изучить внутреннее строение веществ, молекул, кристаллов, структурную и пространственную изомерию органических соединений. Они незаменимы и для понимания сущности и механизмов химических реакций, особенно схематические модели (например, схема влияния катализаторов на ход химических реакций). На основе моделей (принципиальных схем химико-технологических процессов, рисунков производственных устройств и аппаратов) можно раскрыть технологические процессы и химизм производств. Символично-графические модели широко используются для классификации веществ и реакций, для отражения их взаимосвязей, для раскрытия сущности химических закономерностей и круговоротов веществ.

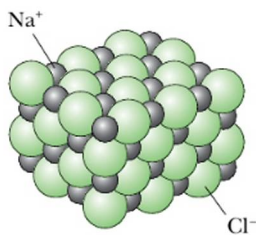
Важнейшими свойствами моделей являются: общность их признаков с оригиналом, объективность, упрощённость, наглядность, функциональность, ограничение разнообразия свойств изучаемого объекта через модель реального (рис. 80).

Модели — заместители оригиналов (веществ, реакций) должны быть реальными и применяться комплексно, так как каждая из них отражает одну сторону реальных объектов.

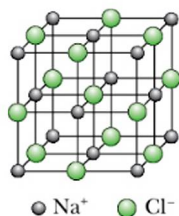
Проблема. Какую информацию о молекуле метана несёт в себе каждая из формул и моделей, изображённых на рисунке 81?



a



б



в

Рис. 80. Природный кристалл и его модели: *a* – кристалл поваренной соли (галита); *б* – масштабная модель кристалла; *в* – модель кристаллической решётки

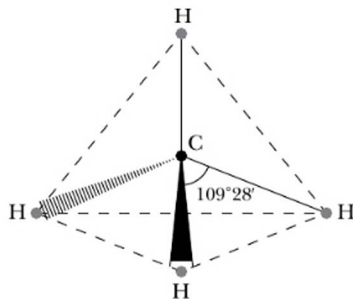
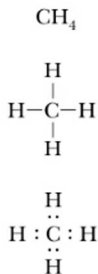
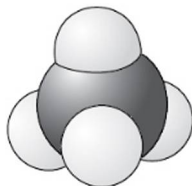


Рис. 81. Формулы и модели молекулы метана

Модели, используемые в обучении, делят на материальные и идеальные.

Материальные модели подразделяют на *функциональные* (действующие модели производств, отдельные узлы технологических установок) и *структурные* (макеты производств, модели кристаллических решёток).

Идеальные модели конструируются мысленно, а изображаются с помощью символики, рисунка и графики.

Наиболее широко в химии используют структурные модели веществ и их частиц (рис. 82), функциональные модели (динамические модели химических производств — рис. 83) и символическо-графические модели (химические

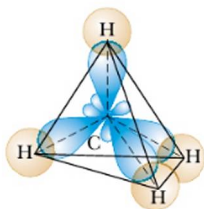


Рис. 82. Структурная модель молекулы метана

формулы, схемы химических, физико-химических и технологических процессов, круговоротов веществ, классификационные схемы, схемы генетических связей).

Особую ценность имеют структурные модели. Они позволяют рассмотреть вещество на разных уровнях его химической организации и описать механизмы его превращений.

Для изучения строения вещества широко используются **шаростержневые** модели, отражающие ориентацию валентных связей в пространстве; объёмные, или масштабные, модели (рис. 84); контурные диаграммы электронной

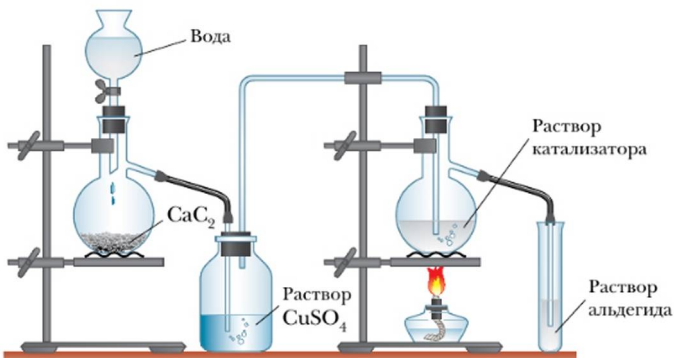


Рис. 83. Функциональная динамическая модель лабораторного получения уксусного альдегида по Кучерову

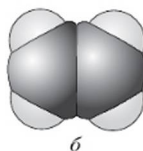
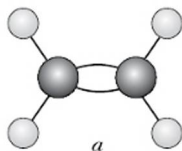


Рис. 84. Модели молекулы этилена: *a* – шаростержневая; *б* – масштабная модель Стюарта – Бриглеба

плотности; стереомодели, отражающие пространственное строение молекул и кристаллов, расположение в трёхмерном пространстве их атомов, атомных комплексов (сегментов), функциональных групп и др. К ним можно отнести и конформационные формулы молекул органических веществ. Со всеми видами этих моделей вы уже знакомы.

Объекты химической науки обычно рассматриваются как системы. Моделирование непосредственно связано с системным подходом, который широко используется в науке и в современном обучении. Как системы рассматриваются атом, молекула, вещество и др. Некоторые объекты химии даже в своём названии имеют слово «система» (дисперсные системы, коллоидные системы и др.), а также сложные логико-теоретические обобщения, выраженные графически, например периодическая система химических элементов.

Системный подход — это универсальный способ изучения сложного объекта, рассматриваемого в виде системы. Важнейшими характеристиками системы являются целостность, структурная организация и связанные с ней функции системы.

Таким образом, современная химия вооружена комплексом разнообразных экспериментальных и теоретических методов познания и исследования веществ.

Основные понятия

Методология • Метод • Методы эмпирического и теоретического познания • Химический эксперимент • Химический анализ • Сравнение • Моделирование • Модели • Системный подход

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что понимают в химии под методом? Какие научные методы вы знаете?
- ▲ 2. Какие уровни химического познания различают в науке?
- ▲ 3. Какие эмпирические и теоретические методы применяются в химии?
- 4. Раскройте виды и функции химического эксперимента в научном и учебном познании.
- 5. В чём заключается сущность моделирования как метода познания?
- 6. Какую роль в химии играет системный подход как метод познания? Приведите примеры химических систем и раскройте их признаки.
- 7. Дайте характеристику химическому анализу и синтезу. Какова их роль в науке и в обучении?

- ✱ 8. Известна одна история из жизни выдающегося средневекового алхимика Альберта Великого. Как-то раз он и его ученик философ Фома Аквинский прогуливались по саду и вели спор о том, есть ли у крота глаза. Один из них утверждал, что, поскольку крот живёт под землёй, в полной темноте, зрение ему не нужно и, значит, глаз у него нет. Другой возражал, что, будучи зверем, покрытым шерстью, крот обязан иметь глаза, как и все остальные звери. Рядом проходил садовник и, услышав спор, предложил поймать для них живого крота, чтобы они могли взглянуть на него и решить свой спор. «Нет!» — ответили оба философа. «Мы ведь спорим в принципе. Есть ли в принципе у принципиального крота принципиальные глаза...» От какого научного метода познания отказались эти учёные? Какой уровень научного познания был проигнорирован? К чему это может привести в дальнейшем? Обсудите эти вопросы в классе.
- ✱ 9. С помощью компьютера, используя программу, позволяющую моделировать молекулы, создайте модель молекулы какого-либо органического соединения.

Выводы

1. Познание веществ и их превращений осуществляется на двух взаимосвязанных уровнях познания. *Эмпирический* уровень — непосредственное изучение реальных веществ и явлений с помощью наблюдения, эксперимента, фиксации и описания их результатов. *Теоретический* уровень — изучение внутренней сущности веществ и их превращений с помощью методов анализа и синтеза, объяснения, обобщения, моделирования и др.
2. Методы в химии — способы получения химических знаний путём целенаправленной познавательной деятельности по изучению веществ и их превращений.
3. Химический эксперимент — важнейший метод химического познания и активного воздействия на изучаемые вещества и другие объекты химии. В процессе исследования химический эксперимент служит источником информации, основой для вывода химических закономерностей и постановки проблем, средством проверки гипотез, доказательств теорий и законов и др. Эксперимент бывает реальный, мысленный и виртуальный; качественный и количественный. Особое значение в химии имеют разные виды экспериментального анализа и синтеза соединений.
4. Большую роль в изучении химии играет метод моделирования.

Анализ химической информации, полученной из разных источников

Цель работы: сформировать собственную позицию по отношению к химической информации, полученной из разных источников.

Задание. Используя различные источники информации (научные и научно-популярные журналы, ресурсы Интернета), сформируйте свой взгляд на обсуждаемую проблему и аргументируйте свою точку зрения.

Примеры проблем для обсуждения

- Использование сахарозаменителей.
- Пищевые красители: польза или вред?
- Консерванты в пищевых продуктах: нужны ли они?
- Опасна ли передозировка витаминов?

Ход работы

1. Используя дополнительную литературу, поисковые системы (Google, Yandex), найдите информацию по интересующей вас проблеме.
2. Выберите несколько статей, в которых рассматриваемая проблема представлена с разных точек зрения.
3. Обобщите полученные данные. Представьте их в виде таблицы. Например, характеризуя сахарозаменители, можно составить следующую таблицу.

Сахаро-заменитель	Химический состав	Преимущества	Недостатки	Вывод
Аспартам				
Цикламат				

4. Запишите выводы.
5. Представьте отчёт о проделанной работе по плану:
 - Название проблемы.
 - Актуальность проблемы.
 - Анализ полученной информации.
 - Ваша позиция, аргументы за или против использования тех или иных веществ.
 - Список использованной литературы и интернет-ресурсов.
6. Подготовьте небольшую презентацию по проблеме, над которой вы работали, и выступите с докладом перед товарищами.

Решение экспериментальных задач на распознавание органических и неорганических веществ

Цель работы: научиться распознавать органические и неорганические вещества с помощью качественных реакций.

Задание 1

Вам выданы в трёх склянках без этикеток: растворы глицерина, глюкозы и фенола. Проведите качественные реакции, с помощью которых можно распознать каждое вещество.

Ход работы

1. Напишите формулы выданных веществ, вспомните, к каким классам органических веществ они относятся и какие качественные реакции можно провести для их распознавания.

2. Составьте план проведения эксперимента.

3. Подберите реактивы и оборудование для выполнения опытов, соответствующих вашему плану.

4. Оформите в тетради таблицу результатов исследования веществ. В таблице укажите номера склянок с исследуемыми веществами, формулы и названия реактивов, используемых для распознавания веществ, наблюдения и выводы.

5. Выполните экспериментальную часть работы. Результаты опытов занесите в таблицу.

6. Напишите уравнения проведенных реакций (для реакций обмена ионные уравнения), укажите их признаки.

7. Запишите результат исследования: в какой из склянок находится раствор каждого из выданных вам веществ.

Задание 2

В четырёх склянках находятся растворы: сульфата натрия, хлорида натрия, карбоната натрия и дистиллированная вода. Проведите качественные реакции, с помощью которых можно распознать эти вещества.

Ход работы

1. Напишите формулы выданных веществ и проанализируйте их качественный состав.

2. Составьте план экспериментального анализа анионов в предложенных растворах солей.

Далее воспользуйтесь пунктами 3–7 из задания 1.

Методология учения о периодичности как единство методов эмпирического и теоретического познания

(Дополнительный материал к главе 12)

Примером взаимосвязи эмпирического и теоретического познания и их методов в химическом исследовании может служить методология учения о периодичности. В своём исследовании Д.И. Менделеев использовал два основных метода: **сравнительный метод** и **системный подход**. Когда учёный приступил к исследованию, в химии уже накопились данные о большом количестве элементов, были известны 64 элемента, но не существовало их системы, в которой остро нуждалась наука. Менделеев определил цель — раскрыть сущность связи химических элементов. Используя сравнительный метод и совокупность знаний об элементах и их соединениях, опираясь при этом на экспериментальные данные о свойствах простых веществ и соединений, понятия «состав», «форма соединения», «валентность», а также другие положения атомно-молекулярного учения, Менделеев установил связь между количественной (атомный вес) и качественной (свойства элементов и образованных ими простых и сложных веществ) характеристиками элементов. Затем на этой основе с учётом представлений об индивидуальных, специфических и общих свойствах элементов, используя приёмы сравнения, аналогии и др., он расположил элементы в ряды по горизонтали и вертикали, выявил определённую повторяемость, периодичность изменения их свойств в зависимости от их атомного веса.

Вскрыв сущность связи элементов и их количественных и качественных характеристик, а также учитывая периодичность свойств, он приступил к созданию периодической системы. Расположив элементы в вертикальные и горизонтальные ряды, перемещая и группируя в них элементы с близкими значениями атомного веса, но разными свойствами, объединяя элементы-аналоги, Менделеев установил в этих рядах и группах периодические закономерности, создал периодическую систему. Она является лаконичной, действенной и выразительной формой математического описания периодического закона, поскольку система — это строго математическая категория, означающая упорядоченное (а в ней каждый элемент имеет свой порядковый номер) множество. Периодическая система в наглядной и обзорной форме отражает взаимосвязь всех элементов.

Логическим продолжением этой работы было создание таблицы элементов, вариант которой размещён на форзаце учебника химии. Результатом сравнительного метода, системного подхода к обобщению данных исследования было появление периодического закона, раскрывающего сущность связей и отношений элементов, в котором эмпирические знания об элементах и их соединениях превращаются в теоретические.

Последующая работа над «Основами химии» позволила Менделееву развить всю совокупность исследования элементов в теорию — учение о периодичности (термин «учение о периодичности» ввёл сам Менделеев для обозначения совокупности теоретических представлений, связанных с использованием периодического закона и системы элементов в научных и учебных целях). Вам уже известна история элемента галлия, предсказанного Д.И. Менделеевым в подтверждение своего закона и экспериментально полученного де Буабодраном, и другие исторические факты. В дальнейшем Д.И. Менделеев и его последователи активно использовали периодический закон и систему элементов для предсказания свойств неоткрытых, неизвестных ещё элементов, а также для оценки новых открытий и для систематизации известных форм организации веществ.

Учение о периодичности прошло три этапа в своём развитии: 1) эмпирический (связанный с выявлением характера изменения свойств элементов до создания теории строения атомов), 2) квантовомеханический (объяснение электронного и пространственного строения элементов и соединений на основе электронных представлений), 3) общенаучный (как синтез знаний об элементах и об их индивидуальности). В настоящее время учение о периодичности выступает как теоретическая система функционирующего знания, внёсшая огромный вклад в создание естественнонаучной картины мира.

Задания

- ✱ 1. Проанализируйте историю открытия периодического закона, а также систему методов и подходов к его открытию и созданию периодической системы.
- ✱ 2. Раскройте роль сравнительного метода в установлении периодического закона и создании периодической системы и взаимное влияние их на развитие этого метода.

Выводы

1. Познание веществ и их превращений осуществляется на двух взаимосвязанных уровнях познания. Эмпирический уровень — непосредственное изучение реальных веществ и явлений с помощью наблюдения, эксперимента, фиксации и описания в целях получения знаний. Теоретический уровень — изучение внутренней сущности веществ и их превращений с помощью анализа и синтеза, объяснения, обобщения, моделирования и др.
2. Методы в химии — способы получения химических знаний путём целенаправленной познавательной деятельности по изучению веществ и их превращений.

3. В химии применяют методы: общенаучные (эмпирические, логические, теоретические) и частнонаучные (химические — экспериментальный анализ и синтез, хроматография и др.; экспериментально-теоретические — кинетические, термодинамические и др.; физические — дифракционные, метод структурного анализа и др.; химико-логические — сравнения, аналогии).

4. Химический эксперимент — важнейший метод химического познания и активного воздействия на изучаемые вещества и другие объекты химии. В процессе исследования химический эксперимент служит источником информации, основой для вывода химических закономерностей и постановки проблем, средством проверки гипотез, доказательств теорий и законов и др.

Информация и образование как общечеловеческие ценности в современном обществе *(Дополнительный материал к главе 12)*

В современном обществе информация и образование — общечеловеческие ценности. Первые десятилетия нового века характеризуются как переход от индустриального общества к информационному.

Информационное общество — это общество, в котором производство и потребление информации — важные виды деятельности. Информация и образование становятся наиболее значимым ресурсом общества, а новые информационные и телекоммуникативные технологии, электронная техника и автоматизированные системы управления производством — базовыми. В таком обществе информационная среда, наряду с природной и социокультурной, становится новой средой обитания человека. В информационном обществе будут полностью удовлетворены все информационные потребности населения. Новый век отличается внедрением передовых наукоёмких технологий. Они интенсифицируют научно-технический прогресс общества, поэтому происходящую в нём научно-техническую революцию называют информационной.

В обществе резко возрастает доля новой информации, увеличивается объём знаний, обеспечивающих развитие интеллекта, творческих способностей и компетентности человека, умеющего самостоятельно добывать информацию из разных источников, гибко и оперативно использовать мировые и на-

циональные достижения науки, культуры и техники, хорошо владеть не только определённой областью научных знаний и методами их получения, но и навыками обращения с компьютером и его информационными ресурсами.

Источники химической информации

После окончания школы некоторые из вас продолжают своё образование, связанное с естествознанием, в том числе с химией. Многие будут обращаться к различным **источникам информации**. Источниками химической информации являются: реальные вещества и их превращения; книги и другие литературные источники; компьютерные программы, базы данных, Интернет и СМИ.

Реальные вещества как источники информации. *Наблюдения* за веществами и их явлениями в разных условиях, *опыты* и *экспериментальные исследования* дают богатую эмпирическую информацию о внешнем виде и состоянии, о физических и химических свойствах веществ, о признаках и условиях протекания происходящих с ними взаимодействий. Наблюдения и химические эксперименты с реальными веществами — важный источник эмпирических знаний.

Химическая литература как важный источник химической информации и основа развития личности. Химическая литература — многоплановый источник информации о химических объектах, о научных законах и теориях, о современном развитии науки и техники и др. Она раскрывает разные аспекты химических объектов и их процессы, способствует формированию ценностных отношений к науке и природе, критического мышления и кругозора в области химических знаний. Литература влияет на многие качества личности, способствует выбору ориентиров в личной и общественной жизни, позволяет осознать духовную ценность химического образования.

По своему назначению, содержанию, жанру химическую литературу можно условно разделить на учебную, учебно-познавательную, научно-популярную, научную, справочную, занимательную.

Учебная литература — это учебники, рабочие тетради, сборники задач и упражнений, тренажёры, пособия по практикумам, учебные пособия по отдельным темам или разделам разных курсов химии, используемые в образовательных организациях и для самообразования.

Учебно-познавательная литература также используется в процессе обучения. Она носит характер учебной литературы, отвечает уровню доступности и требованиям, предъявляемым к ней. Но по своему содержанию эта литература выходит за рамки учебных программ.

Научная литература затрагивает специальные вопросы науки, её проблемы и современные достижения, новые взгляды и др. Она предназначена для специалистов, занимающихся научно-исследовательской деятельностью.

Научно-популярная литература популяризирует специальные научные знания для широкого круга читателей. Примером может служить книга Харламовича Г.Д., Семёнова А.С., Попова В.А. «Многоликая химия» (М. : Просвещение, 1992) и др.

Справочная литература — это справочники по химии, химические энциклопедии, словари химических терминов. Они обеспечивают быстрое нахождение определений понятий, справок, констант, величин и других необходимых сведений о веществах и их свойствах.

Занимательная литература по химии в доступной форме удовлетворяет интерес к науке и её разным аспектам, даёт полезные советы и рекомендации. Например, книга Воронкова М.Г., Релева А.Ю. «О химии с улыбкой, или Основы пегниохимии» (СПб. : Наука, 1999).

Книга — это вечный родник информации, источник мысли, огромная сила. По определению А.И. Герцена, «книга — это духовное завещание одного поколения другому...».

Компьютерные программы, базы данных, Интернет как источники информации. Информационные технологии всё активнее входят в систему химического образования. Наибольшее распространение они получили в профессиональных учебных заведениях, но в незначительном ещё объёме используются при обучении химии в средней школе.

В настоящее время в химическом образовании применяют следующие **информационные технологии и программные средства**:

- компьютерные обучающие программы разного типа, электронные учебники, тренажёры, лабораторные практикумы, тестовые системы заданий и др.;
- мультимедиа-технологии с использованием ПВЭМ, видеотехники, накопителей на оптических дисках;
- интеллектуальные и обучающие экспертные системы, в том числе для предметных областей обучения;
- распределённые базы данных по разным отраслям знаний;
- технологии телекоммуникаций (например, учебное телевидение, электронная почта, телеконференции, сети обмена данных и т. д.);
- интернет-технологии, дистанционное обучение;
- виртуальные лаборатории, в том числе химические, экологические и др.;
- электронные библиотеки.

Интернет-технологии открывают новые просторы для образования, выполняя при этом триединую функцию. Они **стимулируют** раскрытие внутренних познавательных резервов, так как позволяют обзорно, кратко и наглядно усвоить целые блоки нужного материала. Помимо этого, они **приобщают** вас к мировому информационному пространству, расширяя кругозор, и **развивают** информационно-поисковую самостоятельность, то есть стремление к самообразованию.

Приведём классификацию *основных информационно-образовательных ресурсов Сети*, которые могут быть использованы в процессе обучения.

1. *Электронные учебники.*

Электронный учебник — это не просто электронная копия бумажного учебника. Данный учебник использует самые современные приёмы, такие как трёхмерная и структурная графика, видеоанимация, которые очень полезны для расширения знаний об изомерии и для объёмного восприятия молекул

и их вращения в пространстве. Всё это позволяет углубить представления о пространственном строении молекул и об их изомерах, о динамике и закономерностях превращений веществ, о технологических процессах и др.

2. Виртуальные среды учебно-практической деятельности.

Здесь вы можете войти в виртуальную химическую лабораторию и осуществить разные качественные реакции, синтезы и др., что будет важным дополнением к реальному химическому эксперименту. Виртуальные лаборатории позволяют подготовиться к практическим занятиям или осмыслить ход реакции после проведения эксперимента, но не заменить реальные опыты. С примерами таких лабораторий можно ознакомиться, используя созданные для этого комплексные программы.

3. Наглядно-демонстрационный материал.

Это слайды, графика, сканированные фотографии и иные изображения. Один из примеров — это разные виды периодических таблиц элементов, позволяющие получить информацию о каждом элементе, о группах элементов, периодических закономерностях и т. д.

4. Базы конспектов, рефератов и задач.

5. Электронные библиотеки.

Пример достаточно полной научной библиотеки есть на сайте химического факультета МГУ.

6. Электронные периодические издания (газеты и журналы).

Например, сайт газеты «1 сентября».

7. Обучающие олимпиады, экзаменационные билеты.

8. Тесты.

9. Курсы программ, предназначенные для самообразования.

Предметный указатель

- Азот 238, 239
- Аллотропия 53
- Аллотропные видоизменения (модификации) 53, 227
 - углерода 271
 - фосфора 259
- Алюминий 307
- Аммиак 241, 243
- Атомная орбиталь 15
- Атомно-молекулярное учение 6
- Берлинская лазурь 318
- Бромид серебра 329
- Валентность 32
- Вещество 5
- Витамины 363
- Внутренняя энергия 78
- Водород 193
- Водородная связь 40
- Водородные соединения фосфора 261
- Водородный показатель 139
- Восстановители 152
- Восстановление 152, 154
- Галогеноводороды 208
- Галогены 203
- Гальванический элемент 161
- Гашёная известь 301
- Гибридизация атомных орбиталей 36
- Гидрокарбонаты 279
- Гидролиз 142
- Дисперсные системы 64
- Железо 314, 358
- Закон
 - Авогадро 11
 - объёмных отношений газов 11
 - постоянства состава 11, 13
 - сохранения массы веществ 11
- Изомерия 56
- Изомеры 56
- Изотопы 8
- Ионная химическая связь 38
- Ионное произведение воды 138
- Истинные растворы 68
- Карбонаты 278

Катализ, катализаторы 110
 Каталитические яды 111
 Квантовые числа 17
 Квасцы 312
 Кислород 218
 Кислота
 — азотистая 252
 — азотная 253
 — серная 233
 Ковалентная химическая связь 33
 Количество вещества 9
 Комплексные (координационные) соединения 48, 50
 Концентрация растворённого вещества 69
 Коррозия 175
 Корунд 310
 Кремниевые кислоты 286
 Кремний 282
 Кристаллическая решётка 43
 Марганец 327
 Массовая доля растворённого вещества 71
 Массовое число 7
 Медь 326, 358
 Металлическая связь 39
 Металлы
 — щелочные 291
 — щёлочноземельные 299
 Метод 403
 Методология 417
 Моделирование 410
 Модель 410
 Молекула 5
 Моль 9
 Молярная концентрация 71
 Наблюдение 404
 Насыщенный раствор 69
 Научное описание 409
 Научное познание 403
 Нитрат серебра 329
 Нитриты 252
 Нормальный водородный электрод 166
 Нуклид 8
 Озон 222
 Окисление 152
 Окислители 152, 154

Оксид

- алюминия 310
 - железа 317, 319
 - кальция (негашёная известь) 301
 - кремния (IV) (кремнезём) 284
 - марганца (II), (III), (VII) 330, 331
 - серебра (I) 328
 - серы (IV) (диоксид серы, сернистый газ) 232
 - углерода (II) (монооксид углерода, угарный газ) 275
 - углерода (IV) (диоксид углерода, углекислый газ) 276
- Оксид и гидроксид цинка 331

Оксиды

- азота 249
- фосфора 262

Относительная

- атомная масса 8
- молекулярная масса 6

Периодическая

- система 20
- таблица 20

Периодический закон 22

Пероксид водорода 202

Показатели растворимости 70

Правило Вант-Гоффа 106

Принцип Ле Шателье 116

Промышленный органический синтез 406

Простые вещества 8

Протолиз 188

Протолитическая реакция 190

Равновесные концентрации 114

Растворимость 69

Реакции

- диспропорционирования 156, 202
- ионного обмена 134
- конпропорционирования 156

Ртуть 328

Сера 226

Серебро 327

Сероводород 228

Силаны 283

Силикагель 287

Системный подход 413

Скорость химической реакции 102

Сложные вещества 8

Соли аммония 246
Стекло 285
Степень диссоциации 130
Степень окисления 151
Сульфаты 236
Сульфиды 230
Тепловой эффект 82, 83
Термохимическое уравнение 82
Турбулева синь 317
Углерод 271
Угольная кислота 278
Удобрения 265
Фаза 62
Ферменты 112, 362
Фосфаты 263
Фосфор 239, 258
Химическая
– реакция 10, 179
– связь 31
Химический
– анализ 406
– синтез 406
– эксперимент 404
– элемент 7
Химическое равновесие 115
Хром 327
Хромовая кислота 329
Цинк 328
Электролиз 171
Электролитическая диссоциация 124
Электролиты 124
Электронная конфигурация атомов 18
Энергии активации 104
Энтальпия (образования) 79, 80
Энтропия 89

Оглавление

Предисловие	3
Раздел I. Строение вещества. Вещества и их системы	
Глава 1. Основные понятия и законы химии. Строение атома	4
§ 1. Основные понятия химии. Стехиометрические законы	4
§ 2. Основные сведения о строении атома	14
§ 3. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева в свете электронной теории	20
§ 4. Общая характеристика <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> -элементов. Положение металлических и неметаллических элементов в периодической системе	26
Глава 2. Строение веществ	31
§ 5. Химическая связь и её виды	31
§ 6. Аморфное и кристаллическое состояния веществ. Кристаллические решётки	42
§ 7. Комплексные соединения	47
§ 8. Многообразие веществ в окружающем мире	53
Элементоорганические соединения и их роль в жизни человека (Дополнительный материал к главе 2)	59
Глава 3. Вещества и их системы	62
§ 9. Чистые вещества и смеси. Дисперсные и коллоидные системы	62
§ 10. Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс	68
Практическая работа № 1. Приготовление растворов заданной концентрации	73
Некоторые факты коллоидной химии (Дополнительный материал к главе 3)	74
Раздел II. Учение о химических реакциях	
Глава 4. Учение о химических реакциях	77
§ 11. Тепловые эффекты реакций. Энтальпия. Термохимические уравнения	77
§ 12. Закон Гесса	83
§ 13. Энтропия	86

§ 14. Энергия Гиббса. Прогнозирование возможностей осуществления реакций	93
О термодинамике неравновесных процессов (Дополнительный материал к главе 4)	99
Глава 5. Кинетические понятия и закономерности протекания химических реакций	102
§ 15. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на неё ...	102
§ 16. Закон действующих масс	107
§ 17. Катализ и катализаторы	110
§ 18. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье	114
Практическая работа № 2. Влияние условий на скорость реакции	119
Простые и сложные реакции (Дополнительный материал к главе 5)	120
Глава 6. Растворы электролитов. Реакции в водных растворах электролитов. Окислительно-восстановительные реакции	124
§ 19. Теория электролитической диссоциации	124
§ 20. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации	130
§ 21. Реакции ионного обмена. Кислотно-основные взаимодействия	134
§ 22. Ионное произведение воды. Понятие о pH раствора	137
§ 23. Гидролиз неорганических и органических соединений	142
§ 24. Окислительно-восстановительные реакции	151
§ 25. Химические источники тока. Электродные потенциалы	160
§ 26. Электролиз	171
§ 27. Коррозия металлов и способы защиты от неё	175
§ 28. Классификация химических реакций	179
Теории кислот и оснований и их эволюция (Дополнительный материал к главе 6)	187
Раздел III. Обзор химических элементов и их соединений на основе периодической системы	
Глава 7. Неметаллы и их характеристика	193
§ 29. Водород и его соединения. Вода как растворитель и химический реагент	193
§ 30. Общая характеристика галогенов и их соединений	203
§ 31. Общая характеристика элементов VIA-группы	213
§ 32. Кислород и озон. Соединения кислорода	218

§ 33. Сера. Сероводород и сульфиды	226
§ 34. Кислородные соединения серы	231
§ 35. Общая характеристика элементов VA-группы. Азот. Нитриды ..	238
§ 36. Аммиак. Соли аммония	241
§ 37. Кислородные соединения азота	249
§ 38. Общая характеристика фосфора и его соединений	258
<i>Практическая работа № 3. Распознавание азотных, калийных и фосфорных удобрений</i>	265
§ 39. Общая характеристика элементов IVA-группы. Особая роль углерода и кремния в живой и неживой природе	266
§ 40. Углерод. Неорганические соединения углерода	271
<i>Практическая работа № 4. Распознавание карбонатов ..</i>	281
§ 41. Кремний. Важнейшие соединения кремния	282
<i>Практическая работа № 5. Получение аммиака и оксида углерода (IV) и изучение их свойств</i>	288
Биологическая роль галогенов <i>(Дополнительный материал к главе 7)</i>	291
Глава 8. Металлы и их важнейшие соединения	293
§ 42. Общая характеристика элементов IA-группы	293
§ 43. Общая характеристика элементов IIA-группы и их соединений. Жёсткость воды	298
<i>Практическая работа № 6. Жёсткость воды и способы её устранения</i>	305
§ 44. Краткая характеристика элементов IIIA-группы. Алюминий и его соединения	306
<i>Практическая работа № 7. Исследование свойств соединений алюминия и цинка</i>	313
§ 45. Железо. Соединения железа	314
Производство чугуна и стали <i>(Дополнительный материал к § 45)</i>	320
§ 46. Характеристика отдельных d-элементов и их соединений	323
<i>Практическая работа № 8. Соединения меди и железа</i>	333
Сплавы металлов и их практическое значение <i>(Дополнительный материал к главе 8)</i>	336
Глава 9. Обобщение знаний о металлах и неметаллах	340
§ 47. Сравнительные характеристики металлов и неметаллов, соединений металлов и неметаллов	340
§ 48. Основные классы неорганических соединений и взаимосвязи между ними	347
Распространение химических элементов в природе, роль некоторых элементов в растительном и животном мире <i>(Дополнительный материал к главе 9)</i>	355

Раздел IV. Химия в нашей жизни

Глава 10. Химия и медицина. Химия в быту	360
§ 49. Биогенные элементы. Биологически активные вещества. Химические процессы в живых организмах	360
§ 50. Химия в медицине	365
§ 51. Средства бытовой химии. Моющие и чистящие средства	370
Химия на дачном участке (Дополнительный материал к главе 10)	377
Глава 11. Технологические основы получения веществ и материалов. Экологические проблемы химии	381
§ 52. Химическая технология. Металлургия	381
§ 53. Химическая технология синтеза аммиака	389
§ 54. Экологические проблемы химических производств	395
Новые вещества и материалы (Дополнительный материал к главе 11)	400
Глава 12. Методы познания в химии	403
§ 55. Научные методы познания веществ и химических явлений	403
Практическая работа № 9. Анализ химической информации, полученной из разных источников	415
Практическая работа № 10. Решение экспериментальных задач на распознавание органических и неорганических веществ	416
Методология учения о периодичности как единство методов эмпирического и теоретического познания (Дополнительный материал к главе 12)	417
Информация и образование как общечеловеческие ценности в современном обществе (Дополнительный материал к главе 12)	419
Предметный указатель	423