

ХИМИЯ

Учебное пособие
для 11 класса
общеобразовательных учреждений
с русским языком обучения
с 12-летним сроком обучения
(базовый и повышенный уровни)

Под редакцией И. Е. Шимановича

Допущено
Министерством образования
Республики Беларусь

2-е издание, переработанное

Минск «Народная асвета» 2008

УДК 54(075.3=161.1)
ББК 24я721
Х46

Авторы:

И. Е. Шиманович, Е. И. Василевская, О. И. Сечко, В. Н. Хвалюк

Рецензенты:

каф. химии и хим. технологии Гродненского гос. ун-та имени Янки Купалы
(д-р хим. наук, зав. каф., декан фак-та биологии и экологии *В. Н. Бурдь*);
учитель химии высшей категории гимназии № 21 г. Минска *Ю. И. Макаренко*

Химия: учеб. пособие для 11-го кл. общеобразоват. учреждений
Х46 с рус. яз. обучения с 12-летним сроком обучения (базовый и повы-
шенный уровни) / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимано-
вича. — 2-е изд., перераб. — Минск : Нар. асвета, 2008. — 367 с. : ил.
ISBN 978-985-12-1928-1.

УДК 54(075.3=161.1)
ББК 24я721

ISBN 978-985-12-1928-1

© Оформление. УП «Народная асвета», 2008

Дорогие друзья!

В данном учебном пособии вопросы общей и неорганической химии, во многом уже знакомые вам и по названиям, и по основному содержанию, рассматриваются на более глубоком уровне, с учетом накопленного вами опыта в изучении химии, знаний по физике, математике, биологии. Предусмотрено также более широкое изучение вопросов, связанных с ролью химии в современном обществе, решением экологических и научно-технических проблем, прежде всего в Республике Беларусь.

Предлагаемый материал распределен по двум уровням. Первый — для учащихся, изучающих химию на базовом уровне, второй — для изучения на повышенном уровне. Основная цель изучения химии на повышенном уровне — получить знания по предмету, которые станут основой непрерывного химического образования.

Материал, относящийся в тексте к повышенному уровню, отмечен вертикальной чертой слева, а отдельные главы, параграфы, лабораторные опыты и практические работы для повышенного уровня изучения обозначены звездочкой (*).

Рисунки и таблицы помогут вам нагляднее представить процессы, о которых идет речь в тексте, проиллюстрируют физические и химические свойства различных веществ. Информация, представленная в таблицах, носит справочный характер и, как правило, не предназначена для запоминания.

В конце каждого параграфа приведены выводы, содержащие самое главное, что должно быть усвоено при изучении данного параграфа. Если вам встретятся термины или понятия, которые вы не можете вспомнить, обратитесь к предметному указателю в конце книги.

Вопросы и задания предназначены для самостоятельной работы. Они дифференцированы по уровням сложности. Большин-

ство заданий достаточно просты, доступны любому учащемуся после прочтения текста параграфа. Вместе с тем имеются и более сложные задания, отмеченные звездочкой (*), выполнение которых рекомендуется тем, кто изучает химию на повышенном уровне.

В учебном пособии вы встретите условные обозначения:



— определения и правила;



— интересно знать;



— выводы.

В конце книги приводятся ответы, предметный указатель.

Желаем вам успехов в изучении химии!

Авторы

Важнейшие классы неорганических веществ

§ 1. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ

Число официально зарегистрированных химических веществ в настоящее время превышает 30 млн. Понятно, что их описание и классификация возможны только в рамках единой системы номенклатуры.

В соответствии с официальной номенклатурой Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), часто называемой также *Международной*, при наименовании сложных веществ сначала называется условно электроположительная часть (катион), затем электроотрицательная часть (анион). Например, CuO — медь(II)-оксид, Na_2SO_4 — натрий-сульфат, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — алюминий-гидроксид, HNO_3 — водород-триоксонитрат(V), или просто водород-нитрат, и т. п.

В русском языке порядок употребления названий составных частей сложных химических веществ традиционно обратный. Название электроотрицательной части (аниона) дается в именительном падеже, а название электроположительной части (катиона) — в родительном падеже: CuO — оксид меди(II), Na_2SO_4 — сульфат натрия, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия, HNO_3 — нитрат водорода и т. п. Поскольку почти вся учебная литература по химии на русском языке основана именно на таком подходе к составлению названий неорганических соединений, он используется и в нашем учебном пособии.

Для некоторых соединений (наиболее распространенные кислоты, их соли) допускается употребление *традиционных* названий: H_2SO_4 — серная кислота, HNO_3 — азотная кислота. Кроме того, допустимо применение *специальных* названий: аммиак NH_3 , вода H_2O , ион аммония NH_4^+ . На практике в технической и специальной литературе применяются *тривиальные* названия: HCl — соляная кислота, CaCO_3 — мел, известняк, мрамор, NaHCO_3 — питьевая сода, NaCl — поваренная соль или *минералогические*: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — малахит.

Рассмотрим принципы классификации, характеристики различных типов неорганических веществ, приведем примеры их названий.

Все вещества делятся на *простые* (состоят из атомов одного элемента) и *сложные* (состоят из атомов двух и более элементов). Простые вещества, в свою очередь, подразделяются на *металлы* и *неметаллы*. Названия простых веществ,



Рис. 1. Основные типы неорганических соединений

как правило, совпадают с названиями соответствующих химических элементов (железо, платина, сера, кислород). Исключение составляют названия аллотропных модификаций углерода (алмаз, графит, фуллерен, карбин) и кислорода (кислород и озон).

Сложные неорганические вещества подразделяются по числу химических элементов, из которых они состоят, на *бинарные* и *многоэлементные*, которые классифицируются дальше на основе их состава, строения и свойств (рис. 1).

Бинарные соединения (от греч. *ди* (*би*) — два) состоят из атомов двух различных химических элементов. Если в соединении есть металл, то его химический символ в формуле записывается первым: NaH , Mg_3N_2 , AlP , K_2S . В формулах веществ, содержащих кислород, его химический символ записывается на втором месте: SO_3 , P_2O_5 . Название условного аниона бинарного соединения обычно имеет суффикс *-ид*. Рассмотрим некоторые бинарные соединения подробнее.

К **галогенидам** относят соединения атомов различных элементов с галогенами — атомами элементов VIIA-группы (F, Cl, Br, I).

Водородные соединения галогенов — газы, их растворы в воде называют *бескислородными кислотами*: HF — фтороводородная (плавиковая), HCl — хлороводородная (соляная), HBr — бромоводородная, HI — иодоводородная.

Галогениды металлов относят к солям этих кислот: AlF_3 — фторид алюминия, NaCl — хлорид натрия (поваренная соль), KBr — бромид калия, CaI_2 — иодид кальция.

Галогениды неметаллов чаще всего жидкие или газообразные соединения: CCl_4 — хлорид углерода(IV), или четыреххлористый углерод, SF_6 — фторид серы(VI), или гексафторид серы, — один из самых тяжелых газов при н. у. В то же время PCl_5 — хлорид фосфора(V), или пентахлорид фосфора, — твердое вещество.

Оксиды — бинарные соединения атомов различных элементов с кислородом. Оксиды разнообразны по своим физическим свойствам — от газов до твердых кристаллических веществ с высокими температурами плавления.

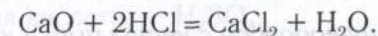
Оксиды, содержащие группу атомов кислорода ($-\text{O}-\text{O}-$), называют *пероксидами*: Na_2O_2 — пероксид натрия.

Химические свойства оксидов отражаются в их классификации (табл. 1).

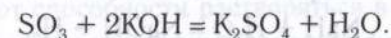
Таблица 1. Классификация оксидов

Оксиды			
Солеобразующие			Несолеобразующие (безразличные)
Основные	Амфотерные	Кислотные (ангидриды)	
CaO , K_2O , FeO	ZnO , Al_2O_3 , PbO , Cr_2O_3	SO_3 , CO_2 , N_2O_5	CO , NO , N_2O

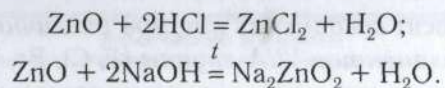
Основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием солей и воды:



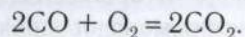
Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами с образованием солей и воды:



Амфотерные оксиды вступают в реакции и с кислотами, и со щелочами. В обоих случаях образуются соли и вода:



Несолеобразующие оксиды обычно легко окисляются:



К **халькогенидам** принадлежат бинарные соединения элементов групп VIA (сера, селен, теллур) с менее электроотрицательными элементами. Эти соединения разнообразны по агрегатному состоянию: от газообразного (H_2S) до твердого (K_2Se).

Водные растворы водородных соединений серы, селена и теллура являются **бескислородными кислотами**: H_2S — сероводородная, H_2Se — селеноводородная, H_2Te — теллуrowодородная.

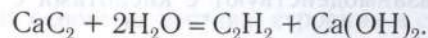
Соединения металлов с халькогенами рассматриваются как **соли этих кислот**: Na_2S — сульфид натрия, K_2Se — селенид калия, CdTe — теллурид кадмия.

К **нитридам** относятся бинарные соединения азота с менее электроотрицательными элементами. С металлами азот образует твердые нитриды: Na_3N — нитрид натрия, Mg_3N_2 — нитрид магния.

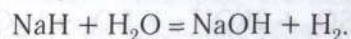
Особое место среди нитридов занимают **водородные соединения азота**. Они часто имеют специальные названия: NH_3 — аммиак, N_2H_4 — гидразин. Аммиак и гидразин — газообразные вещества. Водный раствор аммиака рассматривается как основание — $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, его производные — соли аммония: NH_4Cl — хлорид аммония.

Фосфидами являются бинарные соединения фосфора с металлами и менее электроотрицательными неметаллами. Фосфиды неметаллов немногочисленны, некоторые из них — газообразные вещества: H_3P (или PH_3) — фосфид водорода (фосфин), ядовитый газ. Фосфиды металлов — твердые вещества (K_3P — фосфид калия), легко взаимодействуют с водой.

К **карбидам** относятся соединения углерода с металлами и неметаллами. Карбиды некоторых неметаллов (B_4C — карбид бора) очень твердые и тугоплавкие вещества. Карбиды металлов IA- и IIA-групп также твердые вещества, легко разлагаются водой:



Гидриды — соединения водорода с металлами и некоторыми неметаллами. Гидриды неметаллов (SiH_4 — силан, AsH_3 — арсин) — газообразные вещества. Гидриды металлов — твердые вещества, легко взаимодействуют с водой:



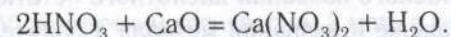
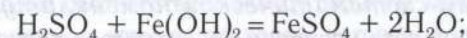
Интерметаллиды — химические соединения двух или нескольких металлов. При обычных условиях это твердые, хрупкие вещества со смешанным

типом химической (металлической, ковалентной и ионной) связи; отличаются широким разнообразием физических и химических свойств. Систематические названия интерметаллидов составляются из названий элементов с соответствующими числовыми приставками в именительном падеже: CuZn_3 — трицинк-медь, KNa_2 — динатрий-калий.

К **многоэлементным веществам** относятся гидроксиды (кислородсодержащие кислоты и основания), соли, гидраты, комплексные соединения.

Термин **гидроксид** в современной неорганической химии используется в качестве *сборного* (т. е. общего) понятия оснований и кислородсодержащих кислот. В общем виде формулу гидроксида можно представить как R(OH)_n , где R — атом гидроксидобразующего элемента (металл или неметалл) или сложная группировка, включающая, кроме гидроксидобразующего элемента, атомы кислорода, водорода и некоторых других элементов. Например: KOH ; Mg(OH)_2 ; $\text{NO}_2(\text{OH})$, или HNO_3 ; CO(OH)_2 , или H_2CO_3 ; PO(OH)_3 , или H_3PO_4 ; PHO(OH)_2 , или H_3PO_3 ; $\text{PH}_2\text{O(OH)}$, или H_3PO_2 .

Кислоты — вещества, содержащие атомы водорода, соединенные с кислотными остатками: H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и др. Большинство кислот хорошо растворимы в воде. Их важнейшее химическое свойство — способность образовывать соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами:



Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на атомы металла, называется *основностью* кислоты: HNO_3 — одноосновная кислота, H_2SO_4 — двухосновная, H_3PO_4 — трехосновная.

Названия кислот состоят из двух слов — прилагательного, производного от корня названия кислотообразующего элемента, и слова «кислота»: азотная кислота, фосфорная кислота.

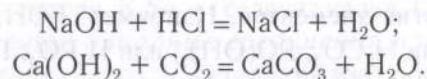
Если элемент образует несколько кислот, то различие между ними устанавливается с помощью суффиксов, присоединяемых к корню названия: серная кислота — H_2SO_4 , сернистая кислота — H_2SO_3 .

Основания — соединения, содержащие одну или несколько групп OH , соединенных с атомами металлов. Основания — твердые кристаллические вещества. В зависимости от способности растворяться в воде их делят на *щелочи* (NaOH , KOH , Ba(OH)_2) и *нерастворимые гидроксиды* (Fe(OH)_3 , Cu(OH)_2). Систематические названия оснований состоят из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже: гидроксид железа(III), гидроксид меди(II).



Рис. 2. Классификация солей

Основное свойство оснований — их способность взаимодействовать с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей:



Соли можно рассматривать как *продукты замещения атомов водорода в кислотах на атомы металлов или групп OH в основаниях на кислотные остатки*. В зависимости от степени замещения атомов водорода или гидроксогрупп соли классифицируются, как показано на рисунке 2.

Согласно принципам *систематической номенклатуры* название каждой соли происходит от латинского названия кислотного остатка (он называется *первым*) в именительном падеже и названия металла в родительном падеже: нитрат натрия — NaNO_3 , сульфат железа(II) — FeSO_4 , карбонат кальция — CaCO_3 . В соответствии с официальной *номенклатурой ИЮПАК* сначала называется металл, а затем кислотный остаток в именительном падеже: натрий-нитрат, железо(II)-сульфат, кальций-карбонат.

Кислые соли называют, добавляя к названию кислотного остатка слово *гидро-*: гидрокарбонат натрия — NaHCO_3 , дигидрофосфат кальция — $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$. В названиях основных солей добавляется слово *гидроксо-*: хлорид гидроксомагния — Mg(OH)Cl , нитрат дигидроксоалюминия — $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$.

К основным химическим свойствам солей относится их взаимодействие с кислотами, щелочами, металлами, другими солями.

Гидраты — *соединения, содержащие в своем составе молекулы воды*. Как правило, гидраты нестойкие и существуют только в растворе. Но наиболее прочные гидраты могут быть выделены из раствора в виде **кристаллогидратов**: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат сульфата меди(II) (медный купорос), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — декагидрат карбоната натрия (кристаллическая сода). При повышенных температурах кристаллогидраты теряют воду.



Атомы химических элементов, взаимодействуя между собой, образуют простые и сложные химические вещества.

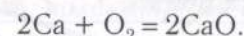
Сложные вещества классифицируют по составу и по функциональному признаку.

Вопросы и задания

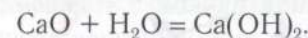
1. Составьте формулы веществ к названиям классов веществ, приведенным на рисунке 1.
2. Классифицируйте следующие оксиды: CO , CuO , SO_2 , Fe_2O_3 , SO_3 , Al_2O_3 , BaO , Ag_2O , Mn_2O_7 , NO , N_2O_5 . Назовите их.
3. Составьте формулы гидроксидов, соответствующих амфотерным оксидам Cr_2O_3 и ZnO , а также уравнения химических реакций этих гидроксидов с кислотой и щелочью.
4. Какие два типа солей могут образоваться в результате замещения атомов водорода в молекуле серной кислоты на атомы металла? Составьте их формулы, дайте названия.
5. Рассчитайте массу сульфата меди(II), который можно получить из медного купороса массой 500 г.
- 6*. Составьте уравнение реакции нитрида натрия с водой (по аналогии реакции карбидов или гидридов щелочных и щелочноземельных металлов с водой). Назовите продукты реакции.
7. Какая масса кислоты соответствует оксиду серы(VI), масса которого 40 г?
8. Определите химическое количество солей, которые получаются при взаимодействии оксида углерода(IV) химическим количеством 2 моль с гидроксидом калия химическим количеством 3 моль.

§ 2. Взаимосвязь между классами неорганических соединений

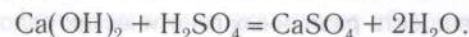
При помощи химических реакций, которые вы уже изучили, можно осуществить переход от простых веществ к сложным и от одних сложных веществ к другим. Подтвердим это на примере. Возьмем в качестве простого вещества металл кальций. При его взаимодействии с кислородом образуется оксид кальция:



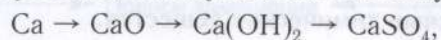
Растворение оксида кальция в воде приводит к образованию гидроксида кальция:



Это основание под действием серной кислоты переходит в соль сульфат кальция:



Проведя указанные реакции, мы осуществили цепочку превращений:



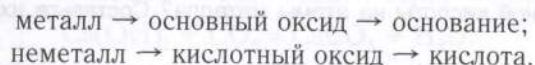
которая показывает, что простое вещество кальций является родоначальником цепочки сложных веществ, между которыми существует **генетическая связь**.

Если взять неметалл, например серу, то можно установить другую линию генетической связи, последовательно осуществляя такие превращения:



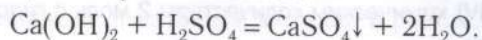
Запишите самостоятельно соответствующие уравнения реакций.

На примере других известных металлов и неметаллов можно показать подобные переходы от простых веществ к сложным. Металлы и неметаллы при окислении образуют оксиды. Основные оксиды прямо или косвенно могут быть превращены в основания, а кислотные оксиды — в кислоты. Таким образом, металлы и неметаллы выступают родоначальниками двух рядов генетически связанных веществ:

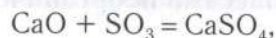


Напомним, что **вещества одного генетического ряда друг с другом не взаимодействуют**. Взаимосвязь между веществами различных генетических рядов показана на рисунке 3.

При взаимодействии веществ, относящихся к разным генетическим рядам, всегда образуются соли. В приведенном выше примере соль получалась в реакции гидроксида кальция с серной кислотой:



Эту же соль можно получить при взаимодействии основного оксида кальция с кислотным оксидом серы(VI):



этого же оксида с серной кислотой:

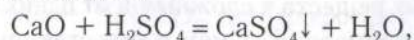
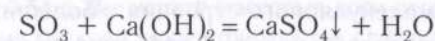
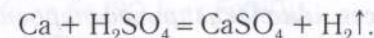


Рис. 3. Взаимосвязь веществ различных генетических рядов

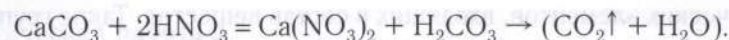
кислотного оксида серы(VI) с гидроксидом кальция:



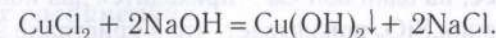
или кальция с серной кислотой:



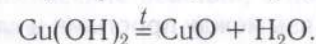
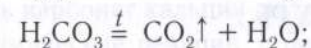
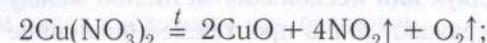
Необходимо подчеркнуть, что показанные генетические связи между простыми и сложными веществами не являются односторонними. Из солей можно получать кислоты и основания. Например, действуя на карбонат кальция азотной кислотой, мы получим нитрат кальция и угольную кислоту, которая распадается на оксид углерода(IV) и воду:



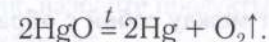
Действуя щелочью на хлорид меди(II), мы получим гидроксид меди(II) и новую соль:



Соли, кислоты и основания при разложении могут образовывать оксиды, например:



Некоторые оксиды, в свою очередь, способны разлагаться на простые вещества, например:



Рассмотренные примеры, хотя и не охватывают всего многообразия химических веществ, свидетельствуют о разнообразии взаимосвязей между различными классами неорганических соединений. Эти взаимосвязи лежат в основе многочисленных химических превращений, происходящих в природе и использующихся в практической деятельности человека.

Химические формулы веществ с молекулярным и немолекулярным строением

Каждое химическое вещество, независимо от типа химической связи, характеризуется формулой, которая показывает его качественный и количественный состав. Однако лишь в случае веществ с *молекулярным строением* формула отражает качественный и количественный состав реально существующих частиц, из которых построено данное вещество, — *молекул*. Именно молекула является элементарной структурной единицей вещества такого строения. Поэтому, как правило, в молекулярных формулах всегда указывают общее число атомов всех эле-

ментов в молекуле: He, I₂, CH₄, H₂SO₄, C₆H₆. Лишь в некоторых случаях в формулах простых веществ молекулярного строения с большим числом атомов в молекуле (P₄, S₈) опускают числовые индексы, особенно при составлении химических уравнений с участием таких простых веществ.

В случае простых веществ *немолекулярного строения*, существующих обычно в форме металлических и атомных кристаллов, формула показывает лишь, из атомов какого химического элемента состоит данное вещество. Например, формулы простых веществ металлов: натрия — Na, магния — Mg, серебра — Ag, а простых веществ неметаллов: углерода — C, кремния — Si.

Состав сложного вещества немoleкулярного строения выражают с помощью формулы, которая показывает простейшее численное соотношение между атомами разных химических элементов, входящих в состав вещества. Такие группы атомов, как известно, носят название *формульных единиц (ФЕ)*. Например, формула вещества ионного строения CaCl₂ означает, что на каждый атом кальция приходится два атома хлора (точнее, на один ион Ca²⁺ приходится два иона Cl⁻). Формула вещества атомного строения SiO₂ показывает, что в кристалле этого оксида на каждый атом кремния приходится два атома кислорода. Точно так же и формулы химических соединений двух или нескольких металлов между собой (их называют *интерметаллиды*) отражают лишь простейшее численное соотношение между атомами металлов: CuZn₃, Na₃Pb₇.



Существует взаимосвязь между простыми и сложными неорганическими веществами.

Вещества, принадлежащие к генетическим рядам металлов и неметаллов, взаимодействуют между собой с образованием солей.

Химическая формула вещества молекулярного строения отражает полный качественный и количественный состав элементарной структурной единицы таких веществ — молекулы.

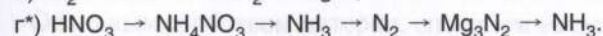
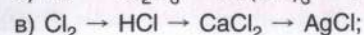
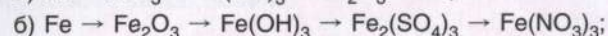
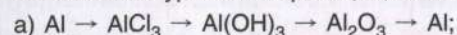
Формула вещества немoleкулярного строения показывает простейшее соотношение между числом атомов химических элементов, входящих в состав этого вещества. Такие формулы называются *формульными единицами*.

Вопросы и задания

1. Приведите по два примера генетических рядов металлов и неметаллов. Запишите формулы солей, образующихся при взаимодействии представителей этих рядов между собой.
2. Составьте уравнения реакций всех возможных способов получения сульфатов бария, магния и алюминия; хлоридов калия, кальция и серебра(I).

3. При обработке водой смеси оксида кальция и гидроксида кальция массой 3,16 г масса смеси увеличилась на 0,54 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

4. Запишите уравнения реакций, иллюстрирующие следующие превращения:



Укажите среди этих реакций окислительно-восстановительные, определите окислители и восстановители.

5*. При действии соляной кислоты на смесь алюминия и железа массой 22 г выделился водород объемом (н. у.) 17,92 дм³. Вычислите массовую долю железа в смеси.

*Практическая работа 1

Решение экспериментальных задач по теме

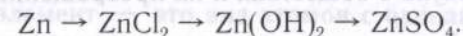
«Свойства и взаимосвязь веществ основных классов неорганических соединений»

Вариант 1

Задача 1. При помощи соответствующих химических реакций определите, является выданный вам оксид кислотным или основным.

Задача 2. Получите соль карбонат кальция двумя способами.

Задача 3. Проведите химические реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



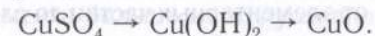
Составьте уравнения реакций, назовите продукты и классы неорганических соединений, к которым они принадлежат.

Вариант 2

Задача 1. При помощи индикатора определите, является выданный вам раствор раствором кислоты или щелочи. Нейтрализуйте его соответствующим реактивом.

Задача 2. Определите, является ли выданная вам соль сульфатом аммония.

Задача 3. Проведите химические реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения реакций, назовите продукты и классы неорганических соединений, к которым они принадлежат.

ГЛАВА II

Основные понятия и законы химии


§ 3. Вещества. Атомы. Химические реакции

Химия так же, как и физика, ботаника, зоология, геология, изучает природу, материальный мир во всем многообразии форм его существования и происходящих явлений.

Все явления, которые происходят в природе, можно разделить на две группы: к первой относятся самые разнообразные взаимодействия и изменения тел, при которых *меняется только физическое состояние веществ*, форма физических тел, образованных этими веществами, или положение тел в пространстве.

Ко второй группе относятся явления, связанные с *превращениями веществ*, т. е. с изменением их качественного и количественного состава, строения, физических и химических свойств.

Предметом химии является изучение явлений второй группы.

 **Химия** — это наука о веществах и их превращениях.

Что же такое вещество? Какой физический и химический смысл этого понятия?

Физический смысл понятия «вещество»

Из курса физики вы уже знаете, что **материя** — это объективная реальность, т. е. то, что существует независимо от нашего сознания и воспринимается нами с помощью органов чувств или с помощью приборов.

Все разнообразные формы существования материи делятся на два вида: *вещество и поле*.


Вещество — это материальное образование, состоящее из частиц, имеющих собственную массу. Другими словами, вещество — это материя на разных стадиях ее организации — от элементарных частиц до сложных образований: элементарные частицы (протоны, нейтроны, электроны и др.) → ядра атомов → атомы → ионы → молекулы → различные агрегаты (объединения) атомов, ионов или молекул в виде твердых тел, жидкостей или газов. Поэтому можно сказать, что веществом в физическом смысле является все то, что обладает массой (более строго — массой покоя).

Поле — материальная среда, посредством которой осуществляется взаимодействие между частицами вещества или отдельными телами. Гравитационное, электрическое и магнитное поля, ядерные силы, свет — примеры различных видов полей.


Атом

Основным свойством материи, способом ее существования является движение. Известны самые различные формы движения материи — физическая, биологическая, геологическая и т. д. Они соответствуют разному уровню организации материи и в то же время взаимосвязаны между собой и взаимопревращаемы.

Химическая форма движения возникает на уровне атомов. Сейчас вы уже должны хорошо помнить физическое определение понятия «атом».

 **Атом** — мельчайшая химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Атомы находятся в природе в различных состояниях. Они могут входить в состав простых и сложных веществ, существовать в виде одиночных атомов или одноатомных ионов. Хотя общее количество атомов неисчислимо, видов атомов относительно немного. Все атомы данного вида объединяет одно общее качество — *одинаковый положительный заряд ядра*. Каждый отдельный вид атомов называется *химическим элементом*.

 **Химический элемент** — это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядер.

В настоящее время известно 117 химических элементов. Их названия и символы приведены в таблице периодической системы химических элементов на форзаце I.

Относительная атомная масса

В таблице периодической системы в клеточке, где указан символ того или иного элемента, приводится и величина его *относительной атомной массы*. Термин «относительный» указывает на то, что это не истинная масса атома, которая выражается в единицах массы, а величина, показывающая, во сколько раз масса атома данного элемента больше массы условного эталона. В качестве такого эталона еще в начале XIX в. английский ученый Дж. Дальтон предложил использовать легчайший из атомов — атом водорода. Но уже вскоре шведский химик Й. Берцелиус ввел в обиход в качестве эталона атом кислорода, а вернее $\frac{1}{16}$ часть его массы. С середины XX в. как в физике, так и в химии стали использовать в качестве единицы атомной массы $\frac{1}{12}$ часть массы атома углерода,

а точнее, одного из его изотопов — нуклида ^{12}C . Эта величина получила название **атомной единицы массы** m_u и имеет международное обозначение **u**:

$$m_u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1 \text{ u} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

В последнее время ее называют также *постоянной атомной массы*.

Сравнивая массы атомов различных элементов с атомной единицей массы, получают численные значения **относительных атомных масс** химических элементов. Относительная атомная масса обозначается символом A_r , где r — начальная буква латинского слова «relativus» — «относительный».

Например, масса атома фтора $m_a(\text{F})$ равна $3,15 \cdot 10^{-26}$ кг. Следовательно, относительная атомная масса фтора:

$$A_r(\text{F}) = \frac{m_a(\text{F})}{m_u} = \frac{3,15 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \approx 19.$$

Очевидно, что относительная масса атома углерода $A_r(\text{C})$ равна 12.

В природе большинство химических элементов существует в виде смеси изотопов с разными массовыми числами. Поэтому относительная атомная масса данного элемента является средней величиной массовых чисел всех его природных изотопов с учетом доли каждого в природной смеси.



Относительная атомная масса элемента — физическая величина, которая показывает, во сколько раз средняя масса атомов данного химического элемента больше $1/12$ части массы нуклида углерода-12 (^{12}C).

По величине относительной атомной массы элемента можно рассчитывать среднюю массу атома любого элемента X :

$$m_a(X) = A_r(X) \cdot 1 \text{ u} = A_r(X) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Химическая реакция

В самом начале изучения химии вы узнали о том, что атомы — *мельчайшие химически неделимые частицы*. Это означает, что в процессе химических превращений они **не исчезают и не возникают вновь**, а только переходят из одних веществ в другие. Следовательно, *сущность химических реакций сводится к превращению одних веществ в другие без изменения общего числа и природы атомов*. При этом меняется состав или строение веществ.



Химическая реакция — это процесс превращения одних веществ в другие без изменения общего числа и природы атомов, из которых эти вещества состоят.

Подробно вопросы, связанные с протеканием химических реакций, рассматриваются в главе V.



Вещество с физической точки зрения представляет собой материальное образование, обладающее массой (массой покоя).

Химический элемент — вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядер.

Атомы в процессе химических превращений (реакций) не исчезают и не возникают вновь.

Вопросы и задания

1. Приведите примеры физических и химических явлений. По каким признакам можно отличить физические явления от химических?
2. Что общего и какие различия имеются в понятиях: «атом», «химический элемент», «нуклид»?
3. Почему атомную массу химического элемента называют относительной?
4. Определите массы следующих нуклидов: а) ^{46}Ca ; б) ^{90}Sr ; в) ^{131}I ; г) ^{137}Cs .
5. Определите химические символы элементов, которые имеют следующие массы атомов: а) $6,64 \cdot 10^{-27}$ кг; б) $2,32 \cdot 10^{-26}$ кг; в) $6,47 \cdot 10^{-26}$ кг; г) $3,77 \cdot 10^{-25}$ кг.
- 6*. Известно, что водород объемом 1 дм^3 содержит столько же атомов, что и кислород объемом 1 дм^3 . Плотность водорода равна 0,09 г/дм^3 , а плотность кислорода — 1,43 г/дм^3 . Рассчитайте, во сколько раз масса атома водорода меньше массы атома кислорода.

§ 4. Химическое вещество

Мы с вами установили, что химическая форма движения материи возникает на уровне атомов. Атом является веществом в физическом смысле, поскольку обладает массой покоя. Но отдельные атомы не имеют таких свойств, как цвет, запах, плотность, электропроводность и т. п. Атом не находится в каком-то агрегатном состоянии и, следовательно, не имеет ни температуры плавления, ни температуры кипения, т. е. большинства тех свойств, которые присущи химическому веществу.

Молекулы

Отдельные атомы объединяются между собой в более сложные агрегаты. Таким образом атомы достигают более устойчивого состояния. Соединяться между собой могут как одинаковые атомы, так и атомы разных химических элементов.

Несколько атомов, например два атома водорода и один атом кислорода, образуют устойчивую группу, способную существовать самостоятельно, — *молекулу* воды H_2O . Молекула проявляет вполне определенные **химические свойства**, т. е. способность вступать в химические реакции с образованием других веществ.



Молекула — наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая его химические свойства.

Химический смысл понятия «вещество»

Отдельные молекулы также не имеют многих физических свойств, прежде всего температур плавления и кипения, плотности и т. п. Такие свойства проявляются только тогда, когда молекулы начинают связываться между собой за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Точно так же у веществ *немолекулярного строения* только при объединении отдельных атомов в *атомные кристаллы* (например, алмаз, графит, металлы) или ионов в *ионные кристаллы* (типа NaCl, K₂CO₃ и др.) проявляются **физические** и **химические** свойства данного химического вещества.

Следовательно, только химическое вещество обладает определенным набором как химических, так и физических свойств.



Химическое вещество — это устойчивая совокупность частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными химическими и физическими свойствами.

Физические или химические свойства данного вещества определяются, прежде всего, его **составом** и **строением**.

Простые и сложные вещества

Вещество, которое состоит из атомов одного элемента, называется **простым**, а состоящее из атомов разных элементов, — **сложным веществом** или **химическим соединением**.

Названия большинства простых веществ совпадают с названиями соответствующих химических элементов, поэтому необходимо различать эти понятия (табл. 2).

Таблица 2. Различие понятий «химический элемент» и «простое вещество»

Понятие	Химический элемент	Простое вещество
Определение	Вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра	Вещество, образованное атомами одного вида
Обозначение	Химический знак: H, Cl, P, Fe	Химическая формула: H ₂ , Cl ₂ , P ₄ , Fe
Характеризуется	Определенным положительным зарядом ядра его атомов	Составом и строением; определенными физическими и химическими свойствами

Следует различать **качественный состав** вещества, который определяется видом атомов элементов, образующих данное вещество, и **количественный состав**,

указывающий число атомов каждого элемента в составе элементарной структурной единицы данного вещества.

Молекулярные и немолекулярные вещества

Качественный и количественный состав химического вещества определяет его **формулу**. Молекулярные формулы показывают состав веществ *молекулярного строения*, т. е. веществ, у которых элементарной структурной единицей является молекула. Вода H₂O, метан CH₄, кислород O₂ — примеры простейших молекулярных веществ. Но молекулы могут состоять и из десятков, сотен и тысяч атомов.



Из известных в настоящее время молекул самое большое число атомов (6607) содержит молекула, формула которой C₁₃₂₀H₃₉₆₃BO₆₆₃Si₆₆₀.

Условно к молекулярным веществам относят благородные газы (гелий, аргон и т. д.), рассматривая их атомы как одноатомные молекулы.

Молекулярные вещества составляют более 95 % от общего числа известных веществ. При обычных условиях они могут быть твердыми (сера, иод, глюкоза), жидкими (бром, вода, этиловый спирт) или газообразными (азот, углекислый газ, ацетилен).

Вещества *немолекулярного строения*, как правило, при обычных условиях являются твердыми кристаллами. Они состоят из атомов или ионов. Примерами таких веществ являются алмаз, металлы, соли, оксиды металлов, твердые основания и др.

Состав простого вещества немолекулярного строения выражается знаком соответствующего элемента без индекса (Fe, Cu, C, Si), а сложного — с помощью формулы, которая показывает **простейшее соотношение числа атомов (или ионов)** разных химических элементов, образующих это вещество. Такие формулы, как вам уже известно, называются **формульными единицами**.



Формульная единица — группа атомов, которая составляет простейшую химическую формулу вещества немолекулярного строения.

Примеры формульных единиц: солей — KCl, Na₂SO₄, оксидов — MgO, SiO₂, оснований — Ca(OH)₂, Fe(OH)₃.


Следовательно, *молекула является структурной единицей вещества с молекулярным строением, а у веществ немолекулярного строения подобную роль выполняет формульная единица*.

Вещества молекулярного и немолекулярного строения существенно различаются по своим свойствам (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительная характеристика веществ молекулярного и немолекулярного строения

Признаки для сравнения	Вещества	
	молекулярного строения	немолекулярного строения
Элементарная структурная единица вещества	Молекула	Формульная единица
Частицы, образующие вещество	Молекулы	Атомы, ионы
Прочность связи между частицами	Небольшая	Большая
Летучесть (способность к испарению)	Летучи	Нелетучи
Температуры плавления и кипения	Низкие	Высокие
Агрегатное состояние при обычных условиях	Твердое, жидкое, газообразное	Твердое
Нахождение в природе	Основа органического мира; входят в состав живых организмов; составляют большинство газообразных и жидких веществ	Основа минерального мира; входят в состав горных пород, минералов; образуют самородные металлы

Особенности строения этих двух типов веществ, характер химических связей между частицами в их составе, причины, определяющие различие в свойствах, более подробно мы разберем в главе IV.

 **Химическим веществом является устойчивая совокупность частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными химическими и физическими свойствами.**

Каждое химическое вещество характеризуется определенным качественным и количественным составом, строением, физическими и химическими свойствами.

Структурной единицей веществ молекулярного строения является молекула, а немолекулярного — формульная единица.

Вопросы и задания

1. Можно ли утверждать, что: а) молекула брома состоит из двух атомов; б) молекула брома желтого цвета; в) бром — простое вещество; г) бром — жидкое вещество? Ответ поясните.

2. Среди перечисленных свойств оксида углерода(IV) выберите его физические и химические свойства: а) проявляет кислотные свойства; б) частично реагирует с водой;

в) тяжелее воздуха; г) при сжатии и охлаждении легко переходит в жидкое и твердое состояния; д) твердый CO_2 при комнатной температуре возгоняется; е) восстанавливается активными металлами.

3. Приведите по три примера твердых, жидких и газообразных молекулярных веществ.

4. Запишите по пять-шесть формул: а) простых веществ; б) сложных веществ как молекулярного, так и немолекулярного строения.

5. Укажите формульные единицы следующих соединений: сульфата железа(III), фосфата кальция, оксида меди(II), гидроксида бария, алюминия.

6*. В пластине толщиной 0,1 см, шириной 2 см и длиной 1 см содержится $5,08 \cdot 10^{21}$ атомов натрия. Чему равна плотность металлического натрия?

§ 5. Количественные характеристики вещества

Химия как часть естествознания неразрывно связана с наблюдением за происходящими явлениями, их описанием, проведением различных экспериментов и самыми разнообразными количественными измерениями и расчетами. Великий русский химик Д. И. Менделеев говорил: «Наука начинается, когда начинают измерять». В этом заключается научный подход, т. е. метод познания вещества, его свойств, которые выражаются обычно с помощью качественных и количественных характеристик.

Относительная молекулярная и относительная формульная массы вещества

Состав любого вещества определяется формулой его элементарной структурной единицы, т. е. *молекулярной формулой* или *формульной единицей* (ФЕ). Поскольку каждая такая формула состоит из определенного числа атомов химических элементов, характеризующихся определенным значением относительной атомной массы, то и масса структурной единицы может быть выражена относительной величиной.

Такая величина для веществ молекулярного строения носит название **относительной молекулярной массы**, а для веществ немолекулярного строения — **относительной формульной массы**. Они имеют одинаковое обозначение M_r и представляют собой *сумму относительных атомных масс всех элементов*, образующих данную структурную единицу вещества, с учетом числа атомов каждого элемента.

Например, *относительная молекулярная масса* фосфорной кислоты H_3PO_4 равна:

$$M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{P}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Относительная формульная масса карбоната натрия Na_2CO_3 рассчитывается аналогично:

$$M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot A_r(\text{Na}) + A_r(\text{C}) + 3 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 = 106.$$

! Относительной молекулярной (формульной) массой вещества M_r называется величина, равная отношению средней массы элементарной структурной единицы данного вещества к $1/12$ части массы нуклида углерода-12 (^{12}C).

Химическое количество вещества

Абсолютные массы атомов, как вы уже хорошо знаете, крайне малы. Однако в обычной химической практике мы имеем дело не с отдельными частицами (атомами, ионами или молекулами): во взаимодействии участвуют такие порции веществ, массы которых измеряются в граммах, килограммах или даже тоннах. Нетрудно подсчитать, что число частиц, которые содержатся в той или иной порции вещества, огромно. Так, уже в кусочке меди массой 1 г содержится примерно $9,5 \cdot 10^{21}$ атомов, а в стакане воды массой 200 г находится $6,7 \cdot 10^{24}$ молекул. Пользоваться на практике такими числами затруднительно. Поэтому в химии, физике и других областях естествознания используется физическая величина, характеризующая число частиц в данной порции вещества. Эта величина получила название *количество вещества*. При химических расчетах, когда речь идет о химических веществах, эту физическую величину следует называть *химическим количеством вещества*.

! Химическое количество вещества — физическая величина, пропорциональная числу элементарных структурных единиц (атомов, молекул или формульных единиц), составляющих данную порцию вещества.

Эту величину обозначают латинской буквой n . Она является одной из семи основных величин Международной системы единиц (СИ) и имеет свою собственную единицу, которая называется *моль*.

! Моль — это химическое количество вещества, которое содержит столько же элементарных структурных единиц этого вещества (атомов, молекул, формульных единиц), сколько атомов содержится в углероде-12 массой 12 г (или 0,012 кг).

Число атомов в углероде массой 0,012 кг (т. е. в порции химическим количеством 1 моль) легко определить, зная массу атома углерода ($1,993 \cdot 10^{-26}$ кг):

$$N = \frac{0,012 \text{ кг}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов (число Авогадро)}.$$

Порции различных веществ, массы которых в граммах численно равны их относительным молекулярным (формульным) массам, содержат одинаковое число элементарных единиц.

Величина, равная отношению

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1 \text{ моль}} = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1},$$

получила название **постоянной Авогадро**¹. Постоянная Авогадро обозначается символом N_A . Она представляет собой одну из фундаментальных физических постоянных:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Число структурных единиц N любой порции вещества и его химическое количество связаны зависимостью:

$$N = N_A (\text{моль}^{-1}) \cdot n (\text{моль}).$$

Понятие «моль» используется не только для химических веществ, но и для любых других частиц (протонов, нейтронов, электронов, ионов и т. д.). Например, 1 моль протонов составляет $6,02 \cdot 10^{23}$ протонов, 1 моль ионного соединения хлорида натрия NaCl содержит 1 моль ионов натрия и 1 моль ионов хлора, а 1 моль соли сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ содержит 2 моль ионов алюминия Al^{3+} и 3 моль сульфат-ионов SO_4^{2-} . В таких случаях можно просто говорить о моле как о **единице количества частиц**.

В случае химических веществ необходимо использовать термин «моль» как единицу **химического количества вещества**.

Молярная масса

Одинаковое химическое количество любых веществ содержит одно и то же число структурных единиц. Но так как каждая такая единица имеет свою собственную массу, то массы одинаковых химических количеств различных веществ будут различны.

Масса порции вещества химическим количеством 1 моль получила название **молярной массы**. Молярная масса вещества X обозначается символом $M(X)$ и представляет собой отношение массы данной порции вещества m (в г или кг) к его химическому количеству n (в моль):

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

Единица молярной массы в Международной системе единиц — кг/моль. В химии чаще используется дольная единица — г/моль.

Численное значение молярной массы (в г/моль) совпадает с относительной атомной, молекулярной или формульной массой данного вещества. Например, мо-

¹ Единица в размерности постоянной Авогадро заменяет название частиц (атомов, ионов, молекул, формульных единиц и т. п.).

лярная масса железа — $M(\text{Fe}) = 56$ г/моль, кислорода — $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль, молекулярного вещества глюкозы — $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180$ г/моль, а вещества немольного строения карбоната кальция — $M(\text{CaCO}_3) = 100$ г/моль.

Приведенную выше формулу можно представить и в других видах:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)} \text{ (моль)} \text{ или } m(X) = n(X) \cdot M(X) \text{ (г)}.$$

Зная молярную массу вещества, можно рассчитать химическое количество вещества по его массе. Вычислим, например, химическое количество гидроксида натрия NaOH , масса которого равна 100 г.

Так как молярная масса гидроксида $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль, то, воспользовавшись формулой $n = m/M$, находим:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{100 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 2,5 \text{ моль}.$$

Вторая формула позволяет решить обратную задачу: найти массу вещества, если известно его химическое количество.

Например, определим массу глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, химическое количество которой n равно 5 моль.

По формуле $m = n \cdot M$, зная, что молярная масса глюкозы $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180$ г/моль, определяем: $m = 5 \text{ моль} \cdot 180 \text{ г/моль} = 900 \text{ г}$.

Формула $m(X) = n(X) \cdot M(X)$ позволяет уяснить *физический смысл* понятия *химическое количество вещества* как величины, связывающей между собой **массу** и **молярную массу** вещества.

Таким образом, определенную порцию любого вещества можно количественно охарактеризовать с помощью различных физических величин.

Например, для воды массой 90 г эта схема имеет вид, представленный на рисунке 4.



Относительная молекулярная (формульная) масса вещества представляет собой сумму относительных атомных масс всех элементов, образующих данное вещество.

Химическое количество вещества — физическая величина, пропорциональная числу элементарных структурных единиц, содержащихся в данной порции вещества.

Моль — единица химического количества вещества, т. е. такое его количество, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц данного вещества.

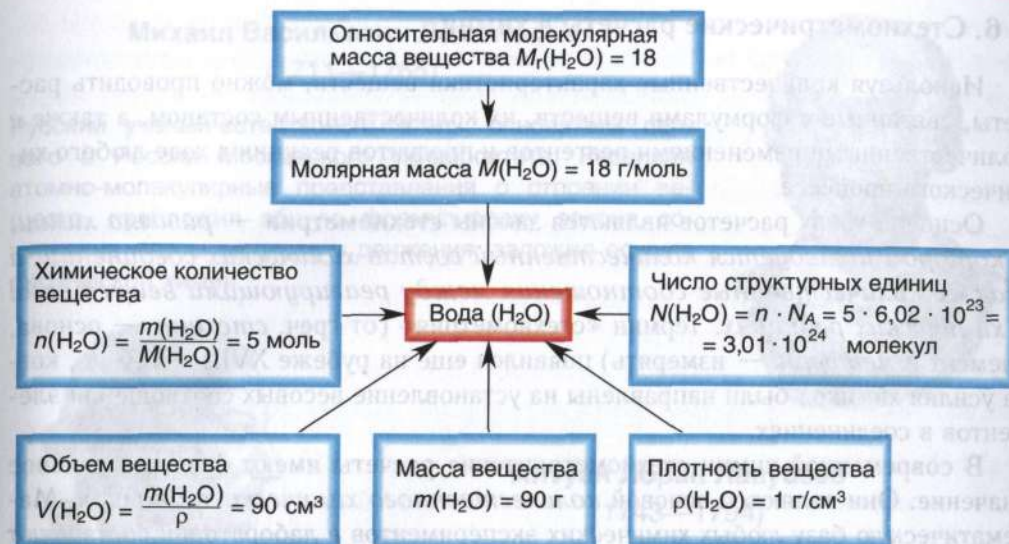


Рис. 4. Взаимосвязь физических величин на примере порции воды (H_2O) массой 90 г

Масса вещества X химическим количеством 1 моль называется его молярной массой $M(X)$ и представляет собой отношение массы данной порции вещества к его химическому количеству.

Вопросы и задания

1. В чем заключается сходство и различие понятий «относительная молекулярная масса» и «молярная масса» веществ? Ответ поясните на примере серной кислоты.
2. Масса вещества химическим количеством 3 моль равна 51 г. Чему равны его молярная и относительная молекулярная массы?
3. Рассчитайте химическое количество уксусной кислоты CH_3COOH , содержащей столько же атомов углерода, сколько их находится в оксиде углерода(IV) CO_2 массой 20 г.
4. Определите химическое количество метана, в котором содержится: а) $3,01 \cdot 10^{24}$ молекул; б) $3,01 \cdot 10^{24}$ атомов углерода; в) $3,01 \cdot 10^{24}$ атомов водорода; г) $3,01 \cdot 10^{24}$ атомов углерода и водорода.
5. Используя рисунок 4, дайте полную количественную характеристику следующих веществ объемом 2 дм³: а) брома ($\rho = 3,1$ г/см³); б) хлорида натрия ($\rho = 2,16$ г/см³); в) серы ($\rho = 10,5$ г/см³); г) уксусной кислоты ($\rho = 1,05$ г/см³).

§ 6. Стехиометрические расчеты в химии

Используя количественные характеристики веществ, можно проводить расчеты, связанные с формулами веществ, их количественным составом, а также с количественными изменениями реагентов и продуктов реакции в ходе любого химического процесса.

Основой таких расчетов являются законы **стехиометрии** — раздела химии, в котором исследуется количественный состав химических соединений, а также количественные соотношения между реагирующими веществами в химических реакциях. Термин «стехиометрия» (от греч. *стехион* — основа, элемент и *метрейн* — измерять) появился еще на рубеже XVIII—XIX вв., когда усилия химиков были направлены на установление весовых соотношений элементов в соединениях.

В современной химии стехиометрические расчеты имеют фундаментальное значение. Они являются основой *количественного химического анализа*. Математическую базу любых химических экспериментов в лаборатории составляют стехиометрические расчеты. В химической промышленности знание стехиометрии позволяет вычислять необходимый расход реагентов, выход химических продуктов и эффективность химических процессов.

Закон сохранения массы веществ

Теоретической основой стехиометрических расчетов служат фундаментальные количественные законы химии, часто еще называемые **стехиометрическими законами**.

Из курса 8-го класса вам уже известен основной закон химии, сформулированный еще в XVIII в. великими естествоиспытателями — русским ученым М. В. Ломоносовым и независимо от него французским химиком А. Лавуазье, — **закон сохранения массы веществ**.

! Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

С позиций атомно-молекулярного учения сохранение массы веществ объясняется следующим образом. Поскольку при химических реакциях атомы не исчезают и не возникают вновь, их общее число остается неизменным. А так как атомы имеют постоянную массу, то и суммарные массы веществ, образованных ими, до и после реакции одинаковы.

Закон верен лишь в практическом смысле. Так как любое химическое взаимодействие сопровождается изменением энергии системы, то, как вам известно из курса физики, должна изменяться и масса системы ($\Delta E = \Delta mc^2$). Однако,

Михаил Васильевич Ломоносов

(1711—1765)

Русский ученый-естествоиспытатель, основатель первого в России Московского университета. Развивал атомно-молекулярные представления о строении веществ, предложил общую формулировку закона сохранения массы веществ и движения, заложил основы физической химии.



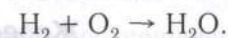
Антуан Лоран Лавуазье

(1743—1794)

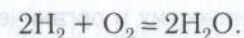
Французский ученый, один из основоположников современной химии. Дал правильное объяснение процессов горения и дыхания, экспериментально доказал закон сохранения массы веществ в химических реакциях, разработал правила называния химических соединений.

вследствие относительно незначительных энергетических эффектов реакций, изменения массы исключительно малы и не могут быть измерены современными техническими средствами.

Любую химическую реакцию можно изобразить в виде *схемы*, в которой указаны исходные вещества и продукты реакции, например:



Однако схема дает только качественную информацию о химическом процессе. Количественную информацию о реакции можно получить только с помощью **химического уравнения**, основанного на законе сохранения массы веществ. Оно отличается от схемы реакции наличием *коэффициентов* перед формулами веществ, которые называются *стехиометрическими*:



Знак равенства в уравнении реакции означает, что число атомных частиц каждого элемента, а следовательно, и суммарные массы веществ в обеих частях уравнения одинаковы. Коэффициенты в уравнении реакции показывают относитель-

ные молярные количества исходных веществ и продуктов, т. е. простейшее целочисленное соотношение между числами молей (химическими количествами) каждого вещества. Эти количественные данные позволяют вычислять массы веществ — участников данного процесса.

Закон постоянства состава вещества

Важнейшей характеристикой (своеобразным паспортом!) вещества является его состав, который в химической практике обычно определяется с помощью качественного и количественного химического анализа.

Еще в начале XIX в. французский ученый Ж. Пруст, исследовав составы ряда химических веществ, полученных разными способами или привезенных из разных частей света, сформулировал **закон постоянства состава вещества**.



Всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав вещества.

Согласно этому закону каждое чистое вещество всегда состоит из атомов одних и тех же элементов, связанных между собой одинаковыми количественными соотношениями. Например, молекула воды H_2O состоит из атомов водорода и кислорода, количественное соотношение которых 2 : 1. Это означает, что на 2 моль атомов водорода приходится 1 моль атомов кислорода. Зная молярную массу атомов этих элементов, нетрудно установить их массовое соотношение:

$$m(H) : m(O) = \frac{2 \cdot 1 \text{ г/моль}}{1 \cdot 16 \text{ г/моль}} = \frac{2}{16} = 1 : 8.$$



Жозеф Луи Пруст
(1754—1826)

Французский химик, один из основателей атомно-молекулярного учения. Сформулировал и экспериментально обосновал закон постоянства состава вещества. Разработал метод выделения глюкозы, исследовал ряд неорганических и органических соединений.

Позже было показано, что закон строго выполняется только в случае молекулярных веществ. Соединения с немолекулярной структурой часто имеют переменный состав, не отвечающий целочисленным соотношениям, что во многом объясняется условиями получения таких веществ. Отклонения от целочисленного соотношения могут быть выражены при записи формул, например: $Fe_{0,9}S$, $TiO_{0,7}$ или $Fe_{1-x}O$. Такие соединения получили название **нестехиометрических** в отличие от **стехиометрических**, где соотношения между числами атомов целочисленные.

Массовая доля элемента

Как вы уже знаете из курса химии 8-го класса, по формулам химических веществ можно вычислять **массовые доли** каждого химического элемента, который входит в состав данного вещества, т. е. определять, *какую часть от общей массы вещества составляет масса атомов данного элемента*.

Массовая доля элемента X может быть выражена в долях единицы или в процентах:

$$w(X) = \frac{A_r(X) \cdot a}{M_r},$$

где $w(X)$ — массовая доля элемента X;

$A_r(X)$ — относительная атомная масса элемента;

a — число атомов элемента в формуле вещества;

M_r — относительная молекулярная (формульная) масса вещества.

Например, в молекуле воды H_2O массовая доля водорода $w(H) = 0,11$, или 11 %, а кислорода — $w(O) = 0,89$, или 89 %.

Нетрудно убедиться, что соотношение массовых долей элементов в молекуле воды есть не что иное, как вычисленное нами, исходя из количественного состава этого вещества, массовое соотношение элементов:

$$\frac{w(H)}{w(O)} = \frac{0,11}{0,89} \approx \frac{1}{8}.$$

Следовательно, зная массовое соотношение элементов в веществе, можно устанавливать его **эмпирическую формулу**, которая выражает наименьшее целочисленное соотношение между числами атомов элементов, входящих в данное вещество. Такие формулы часто называют **простейшими**. Для большинства веществ немолекулярного строения эмпирические формулы соответствуют формульным единицам таких веществ.

Установление формул веществ по массовым долям элементов

Пример 1. Найдите эмпирическую формулу вещества, массовые доли натрия, серы и кислорода в котором составляют соответственно 32,4 %, 22,5 % и 45,1 %.

Дано:

$$w(\text{Na}) = 32,4 \%$$

$$w(\text{S}) = 22,5 \%$$

$$w(\text{O}) = 45,1 \%$$

$$\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z - ?$$

Решение

1. Обозначим числа атомов натрия, серы и кислорода в эмпирической формуле вещества соответственно x , y и z . Тогда формулу этого вещества можно представить как $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z$.

2. Соотношение $x : y : z$ представляет собой количественное (т. е. *молярное*) соотношение между атомами

соответствующих элементов. Поскольку массовые доли каждого элемента в процентах можно рассматривать как массы их атомов в 100 г вещества, то, разделив эти величины на молярные массы атомов, получим соотношение между химическими количествами атомов этих элементов:

$$x : y : z = \frac{m(\text{Na})}{M(\text{Na})} : \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = n(\text{Na}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) =$$

$$= \frac{32,4 \text{ г}}{23 \text{ г/моль}} : \frac{22,5 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} : \frac{45,1 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 1,4 \text{ моль} : 0,70 \text{ моль} : 2,8 \text{ моль}.$$

3. Для написания эмпирической формулы с целочисленными значениями индексов необходимо разделить каждый член полученного соотношения на наименьшую величину (0,7):

$$x : y : z = \frac{1,4}{0,7} : \frac{0,7}{0,7} : \frac{2,8}{0,7} = 2 : 1 : 4.$$

Следовательно, эмпирическая формула вещества: Na_2SO_4 .

Ответ: Na_2SO_4 .

У молекулярных веществ *истинная*, т. е. *молекулярная*, формула не всегда совпадает с эмпирической.

Например, эмпирическая формула этана CH_3 , а молекулярная — C_2H_6 , у бензола, молекулярная формула которого C_6H_6 , эмпирическая — CH . Для нахождения молекулярной (истинной) формулы вещества необходимо знать его *относительную молекулярную массу*.

Пример 2. Установите молекулярную формулу углевода, массовые доли углерода, водорода и кислорода в котором соответственно равны 40 %, 6,67 % и 53,33 %. Относительная молекулярная масса вещества равна 180.

Дано:

$$w(\text{C}) = 40 \%$$

$$w(\text{H}) = 6,67 \%$$

$$w(\text{O}) = 53,33 \%$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 180$$

$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z - ?$$

Решение

1. Обозначив числа атомов углерода, водорода и кислорода в эмпирической формуле углевода соответственно x , y и z , запишем ее как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

2. Найдем молярное соотношение между атомами

$$x : y : z = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) =$$

$$= \frac{40 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{6,67 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} : \frac{53,33 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3,33 \text{ моль} : 6,66 \text{ моль} : 3,33 \text{ моль}.$$

3. Определим эмпирическую формулу вещества:

$$x : y : z = \frac{3,33}{3,33} : \frac{6,66}{3,33} : \frac{3,33}{3,33} = 1 : 2 : 1,$$

следовательно, эта формула — CH_2O .

4. Найдем «относительную молекулярную массу» CH_2O по эмпирической формуле:

$$M_r(\text{CH}_2\text{O}) = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 30.$$

5. Определим соотношение между величинами относительных молекулярной массы углевода и «молекулярной массы» CH_2O :

$$\frac{M_r(\text{углевода})}{M_r(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{180}{30} = 6,$$

т. е. численное значение индексов в молекулярной формуле в 6 раз больше, чем в эмпирической.

6. Установим молекулярную формулу вещества:

$$(\text{CH}_2\text{O}) \cdot 6 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6.$$

Ответ: молекулярная формула углевода $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.



Стехиометрия — раздел химии, изучающий количественный состав веществ, а также количественные соотношения между реагирующими веществами в химических реакциях.

Стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции показывают молярные соотношения между исходными веществами и продуктами реакции.

Стехиометрические индексы в эмпирической формуле вещества выражают наименьшее целочисленное соотношение между числами атомов элементов, входящих в состав данного вещества.

Вопросы и задания

1. Сформулируйте закон сохранения массы веществ и проиллюстрируйте его практическое применение на примере реакции горения бутана C_4H_{10} .

2. Вычислите массовые доли элементов в молекулах: а) серной кислоты; б) аммиака; в) оксида углерода(IV); г) глюкозы.

3. Установите эмпирическую формулу вещества, содержащего калий, марганец и кислород, массовые доли которых равны соответственно 24,7 %; 34,85 % и 40,5 %.

4*. Установите молекулярную формулу аскорбиновой кислоты (витамина С), если массовая доля углерода в ней 40,91 %, водорода — 4,55 % и кислорода — 54,54 %, а ее относительная молекулярная масса равна 176.

5*. Выведите истинную формулу газообразного углеводорода, в котором массовая доля углерода равна 85,7 %, а масса его паров объемом (н. у.) 10 дм^3 равна 18,75 г.

§ 7. Газообразное состояние веществ

Вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: *твердом, жидком и газообразном* (рис. 5). Твердое и жидкое состояния объединяются общим названием *конденсированное состояние*. В общем случае агрегатное состояние вещества определяется *температурой и давлением*. При очень высокой температуре устойчиво газообразное состояние, при низкой, наоборот, большинство веществ находится в конденсированном состоянии. Повышение давления способствует переходу вещества в конденсированное состояние.

В твердом состоянии расстояния между частицами, из которых состоит данное вещество, очень малы (см. рис. 5), поэтому частицы находятся в непосредственной близости друг к другу, образуя строго упорядоченную структуру.

В жидкостях расстояния между частицами несколько больше (примерно на 10—15 %), но силы взаимодействия между ними еще достаточно прочны, чтобы не позволить частицам отрываться друг от друга (см. рис. 5). В то же время жидкости уже не имеют определенной формы, принимая форму сосуда, в котором находятся.

В газообразном состоянии расстояния между частицами в десятки, сотни раз больше размеров самих частиц (как правило, при обычных условиях — *молекул*). Эти расстояния зависят от внешнего *давления* и от *кинетической энергии* молекул газа. А кинетическая энергия молекул, в свою очередь, определяется толь-

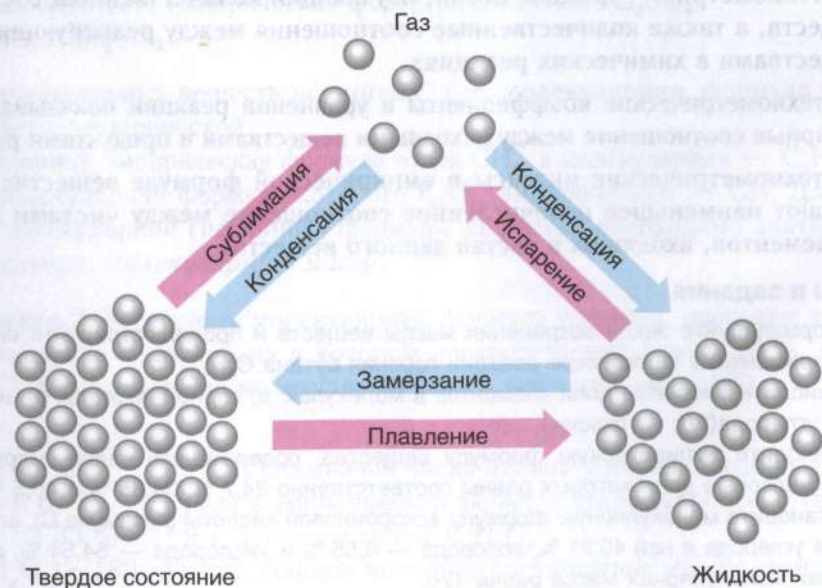


Рис. 5. Агрегатные состояния веществ и переходы между ними

Амедео Авогадро

(1776—1856)



Итальянский химик и физик, один из создателей атомно-молекулярного учения. Открыл закон, позволяющий определять количественные характеристики газообразных веществ, названный впоследствии его именем.

ко **температурой**. Поэтому объем порции газа определяется не размером его молекул, а расстояниями между ними (см. рис. 5).

Если температура и давление одинаковы, то и расстояния между молекулами различных газов также приблизительно одинаковы.

Закон Авогадро

Из последнего заключения следует вполне очевидный вывод, что в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении находится одно и то же число молекул. Именно это предположение высказал в 1811 г. в виде гипотезы итальянский ученый А. Авогадро. Позже эта гипотеза стала **законом Авогадро**.



В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает несколько важных следствий. Первое из них следующее.

Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.

Молярный объем газов

Поскольку 1 моль любого молекулярного вещества содержит одинаковое число молекул ($6,02 \cdot 10^{23}$), то из этого следует, что любые газообразные вещества химическим количеством, равным 1 моль, при одинаковых условиях должны занимать один и тот же объем. Этот объем получил название *молярного объема* и обозначение V_m .



Молярный объем газа V_m — величина, которая определяется отношением объема данной порции газа V к химическому количеству вещества n в этой порции:

$$V_m = \frac{V}{n}.$$

Так как молярный объем газа зависит от температуры и давления, то при проведении различных расчетов в химии берутся обычно объемы при **нормальных условиях** (сокращенно — **н. у.**). Нормальным условиям соответствуют температура 0 °С и давление 101,325 кПа. В дальнейшем мы будем говорить только о газах, находящихся при н. у.

Установлено, что *при нормальных условиях отношение объема любой порции газа к химическому количеству газа есть величина постоянная и равная 22,4 дм³*. Другими словами, молярный объем любого газа при нормальных условиях:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{22,4 \text{ дм}^3}{1 \text{ моль}} = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Этот вывод называют **вторым** следствием из закона Авогадро.

Если преобразовать последнюю формулу в выражение

$$V = n \cdot V_m,$$

то нетрудно понять, что химическое количество вещества является величиной, связывающей *объем* данного газообразного вещества и его *молярный объем*. Вспомните, что точно так же химическое количество является величиной, связывающей между собой *массу* и *молярную массу* вещества:

$$m = n \cdot M.$$

Выразив химическое количество вещества X через отношение $n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$ и подставив в формулу $V = n \cdot V_m$, получим соотношение:

$$V(X) = V_m \cdot \frac{m(X)}{M(X)},$$

которое позволяет рассчитывать объем порции любой массы данного газа X, и наоборот, зная объем порции определенной массы газа, рассчитывать молярную массу данного газообразного вещества:

$$M(X) = V_m \cdot \frac{m(X)}{V(X)}.$$

Молярный объем газа при нормальных условиях является фундаментальной физико-химической постоянной, которая широко используется при различных химических расчетах. Она дает возможность использовать объем газа вместо его массы, поскольку на практике значительно легче измерить объем газа, чем его массу.

Молярная концентрация вещества

В емкости определенного объема может находиться разное количество газа, т. е. на единицу объема сосуда будет приходиться различное химическое количество газообразного вещества X. В таких случаях можно говорить о разной *молярной концентрации* $c(X)$ газообразного вещества.



Молярная концентрация газообразного вещества X есть отношение химического количества данного газа к объему, который он занимает:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(X)}.$$

Из формулы следует, что размерность молярной концентрации — моль/дм³. Зная молярную концентрацию газа, можно рассчитать, какое химическое количество данного газообразного вещества содержится в любом объеме. Например, если молярная концентрация кислорода $c(\text{O}_2)$ равна 0,05 моль/дм³, то, следовательно, в баллоне объемом 20 дм³ будет содержаться $0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 20 \text{ дм}^3 = 1 \text{ моль}$ этого газа. Общее количество вещества определяется произведением

$$n(X) = c(X) \cdot V(X).$$

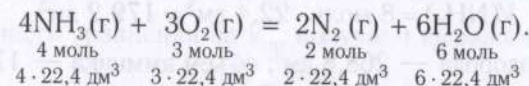
Закон объемных отношений

На основе закона Авогадро и вытекающих из него следствий мы можем еще раз констатировать, что *объем газа пропорционален химическому количеству этого газообразного вещества* (и следовательно, числу его молекул). Это позволяет дать простое объяснение **закону объемных отношений**, установленному французским ученым Ж. Л. Гей-Люссаком еще в 1807 г.



При неизменных температуре и давлении объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Рассмотрим реакцию горения аммиака NH_3 в кислороде с образованием азота и паров воды. В этом процессе все вещества газообразны, что обозначим буквой (г):



Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850)

Французский химик, один из создателей атомно-молекулярного учения. Открыл закон простых объемных отношений реагирующих газов. Получил свободный бор, положил начало объемному анализу, усовершенствовал методы элементного анализа органических веществ.



Отношение объемов исходных веществ и продуктов реакции равно:

$$V(\text{NH}_3) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 4 \cdot 22,4 \text{ дм}^3 : 3 \cdot 22,4 \text{ дм}^3 : 2 \cdot 22,4 \text{ дм}^3 : 6 \cdot 22,4 \text{ дм}^3 = 4 : 3 : 2 : 6,$$

т. е. коэффициенты в уравнении химической реакции с участием газов показывают объемные отношения газообразных веществ.

Например, если в реакцию вступают аммиак и кислород, объемы которых равны соответственно 4 см³ и 3 см³, то в результате реакции образуются азот объемом 2 см³ и пары воды объемом 6 см³.

Пример. Определите объем (н. у.) водорода, который потребуется для взаимодействия с азотом массой 112 г. Каков объем образовавшегося аммиака?

Дано:	Решение
$m(\text{N}_2) = 112 \text{ г}$	1. Находим химическое количество азота:
$V(\text{H}_2) - ?$	$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{112 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 4 \text{ моль.}$
$V(\text{NH}_3) - ?$	

2. Записываем уравнение реакции и определяем химические количества веществ:




3. Определяем объем водорода:

$$V(\text{H}_2) = 12 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ дм}^3 = 268,8 \text{ дм}^3.$$

4. Определяем объем аммиака:

$$V(\text{NH}_3) = 8 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ дм}^3 = 179,2 \text{ дм}^3.$$

Ответ: объем водорода — 268,8 дм³; объем аммиака — 179,2 дм³.

 В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (давлении, температуре) содержится одинаковое число молекул.

Молярный объем газа есть объем его порции химическим количеством 1 моль. При нормальных условиях ($p = 101,325 \text{ кПа}$, $t = 0^\circ \text{C}$) молярный объем любого газа является величиной постоянной, равной 22,4 дм³/моль.

Коэффициенты перед формулами газообразных веществ в уравнениях химических реакций соответствуют объемным отношениям этих веществ.

Вопросы и задания

1. Какие внешние факторы определяют расстояния между молекулами газов?
2. Какой объем (н. у.) занимают: а) любой газ химическим количеством 2 моль; б) азот массой 7 г?
3. Рассчитайте объем оксида углерода(IV), который можно получить действием избытка разбавленной серной кислоты на карбонат натрия химическим количеством 0,35 моль.
4. Рассчитайте объем кислорода, который необходим для сжигания (н. у.) пропана C_3H_8 объемом 44,8 дм³, а также объемы и массы образовавшихся углекислого газа и паров воды.
5. Определите объем кислорода, который потребуется для полного сжигания метана объемом (н. у.) 200 дм³. Рассчитайте объем оксида углерода(IV), который при этом образуется.
- 6*. Определите молярные концентрации: а) водорода; б) кислорода; в) метана, взятых массой 1 г и помещенных в одинаковые сосуды объемом 15 дм³.

§ 8. Законы газового состояния

Относительная плотность газов

Если мы имеем два газа А и В одинакового объема, то эти объемы в общем виде можно выразить:

$$V(\text{A}) = V_m \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})};$$

$$V(\text{B}) = V_m \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}.$$

Так как $V(\text{A}) = V(\text{B})$, то

$$V_m \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} = V_m \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}.$$

Сокращая обе части уравнения на V_m , получаем выражение:

$$\frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})},$$

после преобразования которого приходим к окончательному виду:

$$\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} = \frac{M(\text{A})}{M(\text{B})}.$$

Это и есть формульное выражение **третьего** следствия из закона Авагадро: массы одинаковых объемов двух газов относятся друг к другу как их молярные массы.



Отношение массы одного газа к массе другого газа такого же объема называют относительной плотностью первого газа по второму (обозначается буквой D):

$$D_{\text{B}}(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{m(\text{B})}, \text{ или } D_{\text{B}}(\text{A}) = \frac{M(\text{A})}{M(\text{B})}.$$

Чаще всего относительную плотность газообразных веществ определяют по отношению к *водороду* как самому легкому газу или по отношению к *воздуху*.

Так как молярная масса водорода равна 2 г/моль, то относительная плотность любого газа X по водороду вычисляется по формуле

$$D_{H_2}(X) = \frac{M(X)}{2}.$$

Воздух является смесью газов, но можно говорить о его средней «молярной массе», которая является массой воздуха объемом 22,4 дм³. Эта величина численно равна:

$$M_{\text{возд}} \approx 29 \text{ г/моль}.$$

Поэтому относительная плотность любого газа (X) по воздуху:

$$D_{\text{возд}}(X) = \frac{M(X)}{M_{\text{возд}}} = \frac{M(X)}{29}.$$

Зная относительную плотность одного газа по другому, можно определить его молярную массу по формулам:

$$M(X) = 2 \text{ г/моль} \cdot D_{H_2}(X);$$

$$M(X) = 29 \text{ г/моль} \cdot D_{\text{возд}}(X).$$

Например, определим молярную массу газа, относительная плотность которого по водороду равна 15. Так как $D_{H_2}(X) = 15$, то $M(X) = 2 \text{ г/моль} \cdot 15 = 30 \text{ г/моль}$.

Пример. Определите относительную плотность: а) кислорода по водороду; б) углекислого газа по воздуху.

Дано:	Решение
$M(O_2) = 32 \text{ г/моль}$ $M(CO_2) = 44 \text{ г/моль}$	а) Найдем относительную плотность кислорода по водороду:
$D_{H_2}(O_2) = ?$ $D_{\text{возд}}(CO_2) = ?$	$D_{H_2}(O_2) = \frac{M(O_2)}{M(H_2)} = \frac{32 \text{ г/моль}}{2 \text{ г/моль}} = 16.$

б) Определим относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}}(CO_2) = \frac{M(CO_2)}{M_{\text{возд}}} = \frac{44 \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}} = 1,52.$$

Ответ: относительная плотность кислорода по водороду равна 16, а относительная плотность углекислого газа по воздуху — 1,52.

Объединенный газовый закон

В химических расчетах при необходимости осуществить переход от нормальных условий (или к нормальным условиям) используется выражение **объединенного газового закона**:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T},$$

где p_0 , V_0 и T_0 — соответственно давление, объем и температура (273 К) при нормальных условиях; p , V и T — те же параметры данного количества газообразного вещества при других условиях. Термин «объединенный» означает, что данный закон является объединением двух газовых законов.

1. Закона Бойля—Мариотта: при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится, т. е.

$$pV = \text{const}.$$

2. Закона Шарля—Гей-Люссака: при постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре, т. е.

$$\frac{V}{T} = \text{const}.$$

Если в выражение объединенного газового закона подставить значения p_0 , V_0 и T_0 , соответствующие объему 1 моль газа при н. у. (т. е. 22,4 дм³), то соотношение pV/T становится постоянным для всех газов:

$$\frac{pV}{T} = \text{const} = R.$$

Оно обозначается символом R и называется **универсальной газовой постоянной**. При давлении, выраженном в паскалях, объеме — в кубических метрах и температуре — по шкале Кельвина:

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

С учетом универсальной газовой постоянной объединенный газовый закон принимает вид:

$$pV = RT.$$

Это выражение называется **уравнением состояния идеального газа**. Если количество газа отлично от 1 моль, то последнее равенство трансформируется в **уравнение Клапейрона—Менделеева**:

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где $m/M = n$ (n — химическое количество данного вещества).



Относительной плотностью одного газа по другому является отношение молярной массы одного газа к молярной массе другого.

Объединенный газовый закон устанавливает, что объем данной порции газа прямо пропорционален температуре и обратно пропорционален давлению.

Вопросы и задания

1. Определите относительную плотность хлора: а) по водороду; б) по кислороду; в) по воздуху.

2*. При давлении 98,7 кПа и температуре 91 °С некоторое количество газа занимает объем 680 см³. Определите объем газа при н. у.

3*. Газ, относительная плотность которого по воздуху равна 0,6, содержится в сосуде объемом 200 см³ при температуре 20 °С и давлении 146,5 кПа. Вычислите значение массы газа.

4*. Установите значение молярной массы вещества, если его пары массой 2,6 г при температуре 87 °С и давлении 83,2 кПа занимают объем, равный 1200 см³.

5*. При взаимодействии соляной кислоты и сплава магния и алюминия массой 1,20 г выделился газ объемом 1,42 дм³, измеренным при 23 °С и 100,7 кПа. Определите массовые доли металлов в сплаве.

§ 9. Решение задач по теме «Основные понятия и законы химии»

Любое вещество представляет собой систему взаимосвязанных частиц (атомов, ионов или молекул), обладающую определенными физическими и химическими свойствами. Каждое вещество, независимо от его агрегатного состояния, имеет постоянную количественную характеристику — *молярную массу* M (г/моль), величина которой определяется только качественным и количественным составом.

В то же время отдельная порция вещества характеризуется величиной *химического количества* этого вещества n (моль), *массой* m (г), *объемом* V (дм³), *числом структурных единиц* N . Если химическое количество вещества равно 1 моль, то такая порция любого вещества при любых условиях характеризуется массой, численно равной *молярной массе* M , и *числом структурных единиц* $6,02 \cdot 10^{23}$, а газообразные вещества при н. у. еще и определенной величиной *молярного объема* V_m — 22,4 дм³/моль.

Масса, число структурных единиц и объем любой другой порции вещества, например X , связаны простыми математическими зависимостями с вышеуказанными характеристиками:

$$m(X) = n(X) \cdot M(X);$$

$$N(X) = n(X) \cdot N_A;$$

$$V(X) = n(X) \cdot V_m.$$

Следовательно, химическое количество вещества n является величиной, связывающей между собой *массу* и *молярную массу*, *число структурных единиц* и *число Авогадро*, *объем* и *молярный объем*.

Взаимосвязь между всеми указанными характеристиками вещества можно выразить единой схемой:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Для веществ в любом агрегатном состоянии} & & & & & & \\ M \text{ (г/моль)} & \text{—} & 1 \text{ моль} & \text{—} & 6,02 \cdot 10^{23} \left(\frac{\text{структурных единиц}}{\text{моль}} \right) & \text{—} & 22,4 \text{ (дм}^3\text{/моль)} \\ m \text{ (г)} & \text{—} & n \text{ (моль)} & \text{—} & N \text{ (структурных единиц)} & \text{—} & V \text{ (дм}^3\text{)} \end{array}$$

Для газообразных веществ при н. у.

Зная любую из характеристик конкретного вещества, можно рассчитать все остальные.

Пример 1. Определите массу и химическое количество вещества в порции углекислого газа объемом 44,8 дм³ (н. у.). Сколько молекул содержится в этом объеме CO₂?

Дано:

$$V(\text{CO}_2) = 44,8 \text{ л}$$

$$m(\text{CO}_2) \text{ — ?}$$

$$n(\text{CO}_2) \text{ — ?}$$

$$N(\text{CO}_2) \text{ — ?}$$

Решение

1. Находим химическое количество CO₂:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{44,8 \text{ дм}^3}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 2 \text{ моль.}$$

2. Определяем молярную массу CO₂:

$$M(\text{CO}_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ г/моль.}$$

3. Находим массу CO₂:

$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = 2 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 88 \text{ г.}$$

4. Рассчитываем число молекул CO₂:

$$N(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot N_A = 2 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекул}}{\text{моль}} = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Второй способ решения задач связан с составлением пропорций на основе приведенной схемы:

а) 22,4 дм³ CO₂ имеют массу 44 г

44,8 дм³ CO₂ имеют массу x г

$$\text{откуда } x = \frac{44,8 \cdot 44}{22,4} = 88 \text{ (г).}$$

б) 22,4 дм³ CO₂ соответствуют 1 моль CO₂

44,8 дм³ CO₂ соответствуют y моль CO₂

$$\text{откуда } y = \frac{44,8 \cdot 1}{22,4} = 2 \text{ (моль).}$$

в) в $22,4 \text{ дм}^3 \text{ CO}_2$ находится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул
в $44,8 \text{ дм}^3 \text{ CO}_2$ находится z молекул

$$\text{откуда } z = \frac{44,8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ (молекул)}.$$

Ответ: масса CO_2 равна 88 г, химическое количество CO_2 — 2 моль, число молекул CO_2 — $12,04 \cdot 10^{23}$.

Пример 2. Какое число атомов и молекул содержится в порции кислорода химическим количеством 5 моль? Рассчитайте массу и объем данной порции кислорода при н. у.

Дано:	Решение
$n(\text{O}_2) = 5 \text{ моль}$	$N = n \cdot N_A;$
$N(\text{O})$ — ?	$N(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot N_A = 5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 30,01 \cdot 10^{23} \text{ (молекул)}.$
$N(\text{O}_2)$ — ?	Поскольку каждая молекула кислорода O_2 состоит из двух атомов, то атомов кислорода будет вдвое больше, чем молекул, т. е. $30,01 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 60,2 \cdot 10^{23} \text{ (атомов)}.$
$m(\text{O}_2)$ — ?	Находим массу кислорода:
$V(\text{O}_2)$ — ?	$M(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32 \text{ г/моль};$
	$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2);$
	$m(\text{O}_2) = 5 \cdot 32 = 160 \text{ (г)}.$

Определяем объем кислорода при н. у.:

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot V_m;$$

$$V(\text{O}_2) = 5 \cdot 22,4 = 112 \text{ (дм}^3\text{)}.$$

Ответ: в 5 моль кислорода содержится $30,1 \cdot 10^{23}$ молекул и $60,2 \cdot 10^{23}$ атомов; масса кислорода равна 160 г, а объем — 112 дм^3 .

Пример 3. Определите массовые доли элементов в оксиде железа(III) Fe_2O_3 . Рассчитайте массу железа, которое содержится в руде массой 10 кг, если массовая доля Fe_2O_3 в руде составляет 60 %.

Дано:	Решение
$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 10 \text{ кг}$	$A_r(\text{Fe}) = 56; A_r(\text{O}) = 16;$
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 60 \%$	$M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 56 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 160.$
$w(\text{Fe})$ — ?	Находим массовые доли каждого элемента:
$w(\text{O})$ — ?	$w(\text{Fe}) = \frac{A_r(\text{Fe}) \cdot 2}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{112}{160} = 0,7, \text{ или } 70 \%;$
$m(\text{Fe})$ — ?	$w(\text{O}) = \frac{A_r(\text{O}) \cdot 3}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{48}{160} = 0,3, \text{ или } 30 \%.$

Вычисляем массу Fe_2O_3 в руде:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_{\text{руды}}}, \text{ откуда}$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = m_{\text{руды}} \cdot w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 10 \cdot 0,6 = 6 \text{ (кг)}.$$

Рассчитываем массу железа:

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot w(\text{Fe}) = 6 \cdot 0,7 = 4,2 \text{ (кг)}.$$

Ответ: $w(\text{Fe}) = 70 \%$; $w(\text{O}) = 30 \%$; $m(\text{Fe}) = 4,2 \text{ кг}$.

Пример 4. При взаимодействии графита (углерода) массой 9 г и серы массой 48 г получено бинарное соединение массой 19 г. Определите эмпирическую формулу нового вещества.

Дано:	Решение
$m(\text{C}) = 9 \text{ г}$	1. Находим химические количества атомов каждого элемента:
$m(\text{S}) = 48 \text{ г}$	$n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{9 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 0,75 \text{ моль};$
C_xS_y — ?	$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{48 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 1,5 \text{ моль}.$

2. Находим целочисленное молярное соотношение между атомами:

$$x : y = n(\text{C}) : n(\text{S}) = 0,75 \text{ моль} : 1,5 \text{ моль} = 1 : 2.$$

Следовательно, эмпирическая формула соединения — CS_2 .

Ответ: формула соединения серы с углеродом — CS_2 .

Пример 5. Установите молекулярную формулу вещества с массовой долей углерода 40 %, водорода — 6,67 % и кислорода — 53,33 %. Относительная плотность паров этого вещества по воздуху равна 2,07.

Дано:	Решение
$w(\text{C}) = 40 \%$	1. Записываем условную эмпирическую формулу соединения:
$w(\text{H}) = 6,67 \%$	$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z.$
$w(\text{O}) = 53,33 \%$	Массы атомов элементов в 100 г вещества равны:
$D_{\text{возд}} = 2,07$	$m(\text{C}) = 40 \text{ г}; m(\text{H}) = 6,67 \text{ г}; m(\text{O}) = 53,33 \text{ г}.$
$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ — ?	

2. Находим молярное соотношение между атомами:

$$x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) =$$

$$= \frac{40 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{6,67 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} : \frac{53,33 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3,33 \text{ моль} : 6,67 \text{ моль} : 3,33 \text{ моль}.$$

3. Определяем эмпирическую формулу вещества:

$$x : y : z = \frac{3,33}{3,33} : \frac{6,67}{3,33} : \frac{3,33}{3,33} = 1 : 2 : 1.$$

следовательно, формула — CH_2O .

4. Вычисляем молярную массу соединения:

$$M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 29 \cdot D_{\text{возд}}(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 29 \cdot 2,07 \approx 60 \text{ г/моль}.$$

5. Находим «молярную массу» CH_2O :

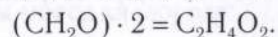
$$M(\text{CH}_2\text{O}) = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 30 \text{ г/моль}.$$

6. Определяем соотношение между величинами молярной массы вещества и «молярной массы» CH_2O :

$$\frac{M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)}{M(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{60 \text{ г/моль}}{30 \text{ г/моль}} = 2,$$

т. е. численное значение индексов в молекулярной формуле в 2 раза больше, чем в эмпирической.

7. Устанавливаем молекулярную формулу вещества:



Ответ: молекулярная формула вещества $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Вопросы и задания

1. Рассчитайте химическое количество вещества и число атомов, которые содержатся в: а) меди массой 0,64 г; б) воде массой 3,6 г; в) Al_2O_3 массой 51 г; г) глюкозе $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ массой 45 г.

2. Вычислите массу фосфора, который можно получить из фосфорита массой 1 т, массовая доля $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в котором составляет 31 %.

3. При взаимодействии алюминия массой 0,54 г с серой массой 0,96 г образовался белый порошок сульфида металла. Установите формулу этого вещества и назовите его.

4. В газообразном соединении азота с водородом массовая доля водорода 12,5 %. Относительная плотность соединения по воздуху равна 1,1. Установите молекулярную формулу соединения.

5. Рассчитайте относительную плотность по водороду и по воздуху следующих газов: а) кислорода; б) метана; в) хлороводорода; г) паров воды.

6*. При прокаливании кристаллической соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ массой 5,72 г осталось вещество массой 2,12 г. Выведите формулу кристаллогидрата.

7*. Газовая смесь (н. у.) состоит из кислорода объемом 4,48 дм^3 и оксида серы(IV) объемом 6,72 дм^3 . Рассчитайте массу смеси и ее плотность по водороду. Определите объем оксида серы(VI), который можно получить при сжигании оксида серы(IV) в кислороде, находящемся в смеси.

8*. При нагревании некоторого вещества массой 2,45 г образовался хлорид калия массой 1,49 г и выделился кислород объемом (н. у.) 672 см^3 . Определите формулу этого вещества.

ГЛАВА III

Строение атома и периодический закон

§ 10. Строение атома

Атом — наименьшая составная часть простых и сложных веществ. Говоря об атомах, мы подчеркивали, что это *химически неделимая* частица, т. е. не исчезающая и не возникающая при химических реакциях.

В течение многих веков атом считался элементарной, т. е. далее неделимой, частицей. И только открытия, сделанные физиками в XIX в., дали весомые доказательства сложности строения атома. К этим открытиям относятся прежде всего: а) изучение *электролиза*, т. е. процесса переноса электрических зарядов через жидкость; б) открытие катодных лучей — потока отрицательно заряженных частиц, которые впоследствии получили название *электроны*; в) и наконец, обнаружение явления *радиоактивности*, которое представляет собой самопроизвольный распад атомов одних элементов с образованием атомов других элементов.

Ядерная модель строения атома

В начале XX в. на основе исследований многих ученых, и прежде всего английского физика Э. Резерфорда, была установлена принципиальная модель строения атома, получившая название **ядерной (планетарной)**. Согласно этой модели атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Почти вся масса атома (более 99,96 %) сосредоточена в его ядре. Диаметр ядра приблизительно в 100 000 раз меньше диаметра всего атома (порядка 10^{-8} см).



Диаметр самого большого атома (атома франция Fr) больше диаметра самого маленького (атома гелия He) более чем в 7 раз, а масса самого тяжелого (атома элемента с атомным номером 118) больше массы самого легкого (атома водорода) почти в 300 раз.

Состав атомных ядер

Согласно современным представлениям ядра атомов состоят из двух видов частиц: **протонов** и **нейтронов**, имеющих общее название **нуклоны** (от лат. nucleus — ядро).

Протоны и нейтроны имеют практически одинаковую массу, равную примерно 1 у, т. е. одной атомной единице массы (см. § 3). Протон (его символ **p**) имеет заряд 1+, а нейтрон (символ **n**) электронейтрален.

Заряд **электрона** (символическое обозначение e^-) равен $1-$, а масса в 1836 раз меньше массы протона. Отсюда понятно, что практически вся масса атома сосредоточена в его ядре.

В таблице 4 приведены основные характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома.

Таблица 4. Основные характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд	
		абсолютная, кг	относительная, u	электрический, Кл	в единицах элементарного заряда
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,0073 \approx 1$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1+$
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	$1,0087 \approx 1$	0	0
Электрон	e^-	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,0005	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	$1-$

Протоны и нейтроны удерживаются в ядре особыми силами, которые так и называются **ядерные силы**. Ядерные силы действуют только на очень малых расстояниях (порядка 10^{-13} см), но их величина в сотни и тысячи раз превышает силу отталкивания одноименно заряженных протонов. Энергия связи нуклонов в ядрах атомов в миллион раз превышает энергию химической связи. Поэтому при химических реакциях ядра атомов не разрушаются, а происходит лишь перегруппировка атомов.

Число протонов (Z) в ядре атома носит название *протонного числа*. Оно равно **атомному номеру** элемента и определяет его место в периодической системе. В этом заключается **физический смысл атомного номера**. Атомный номер определяет место элемента в периодической системе, и поэтому его часто называют **порядковым номером**.

Заряд ядра определяется числом протонов, и поскольку атом в целом электронейтрален, то очевидно, что **число протонов в его ядре равно числу электронов**.

Атомный (порядковый) номер элемента	=	Относительный заряд ядра атома	=	Число протонов в ядре	=	Число электронов в атоме
---	---	--------------------------------------	---	-----------------------------	---	--------------------------------

Общее число протонов (Z) и нейтронов (N) называется **массовым** (или **нуклонным**) **числом** (A):

$$A = Z + N.$$

Массовое число практически определяет массу атома в атомных единицах, так как масса электронов составляет ничтожную часть общей массы атома.

Заряд ядра атома (протонное число) и его массовое число указывают числовыми индексами слева от символа химического элемента A_ZX , например: ${}^{14}_7N$, ${}^{52}_{24}Cr$, ${}^{235}_{92}U$.



Атом с определенными значениями атомного номера и массового числа называется нуклидом.

Для обозначения нуклидов используют название элемента или его символ, где указывают массовое (нуклонное) число: углерод-12, или ${}^{12}C$; кислород-17, или ${}^{17}O$; хлор-35, или ${}^{35}Cl$.

Изотопы

Большинство элементов существуют в виде нескольких нуклидов, которые отличаются друг от друга своими массовыми числами. Это объясняется тем, что в их ядрах при одном и том же числе протонов может находиться *разное число* нейтронов. Так, природный кислород ($Z = 8$), кроме атомов, в ядрах которых находится 8 нейтронов, ${}^{16}O$, имеет нуклиды с числом нейтронов 9 и 10 — ${}^{17}O$ и ${}^{18}O$. Такие нуклиды являются **изотопами** (от греч. *изос* — равный, *топос* — место), т. е. «занимающими одно место».



Изотопы — нуклиды, имеющие одинаковый атомный номер, но различные массовые числа.

Другими словами, изотопы — это нуклиды одного и того же элемента. Поэтому термин «изотопы» следует употреблять *только во множественном числе*. Изотопы любого элемента действительно занимают одно место в периодической системе, так как принадлежат одному и тому же элементу. Следовательно, и химические свойства изотопов данного элемента также будут практически одинаковы.

Теперь мы можем дать более точное определение химического элемента.



Химический элемент — это совокупность всех изотопов, имеющих одинаковый атомный номер (т. е. одинаковый заряд ядра).

Названия и символы изотопов совпадают с названиями и символами соответствующих элементов. Только изотопы водорода имеют собственные названия и символы: *протий* — 1_1H ; *дейтерий* — D , или 2_1H ; *тритий* — T , или 3_1H (рис. 6).

Так как большинство химических элементов в природе существуют в

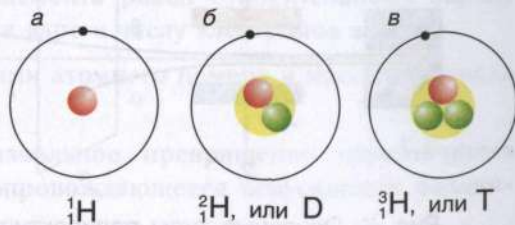


Рис. 6. Изотопы водорода: а — протий; б — дейтерий; в — тритий

виде смеси нуклидов, то относительная атомная масса данного элемента является *средней величиной массовых чисел нуклидов* с учетом доли каждого из них в природной смеси. Это объясняет тот факт, что относительные атомные массы большинства элементов *не являются целочисленными величинами*. Например, углерод существует в природе в виде двух нуклидов — ^{12}C (доля в природной смеси 0,9889) и ^{13}C (доля в природной смеси 0,0111). Относительная атомная масса этого элемента составляет:

$$A_r(\text{C}) = 12 \cdot 0,9889 + 13 \cdot 0,0111 = 12,011.$$

Явление радиоактивности

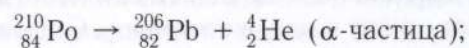
Все нуклиды делятся на два типа: *стабильные* и *радиоактивные*. Стабильные нуклиды могут существовать без изменения состава ядер неограниченно долго. Поэтому большинство природных нуклидов, входящих в состав окружающих нас веществ, стабильны.

Устойчивому состоянию ядер атомов соответствуют определенные соотношения чисел протонов и нейтронов: для легких элементов (с атомными номерами от 1 до 20) — $Z/N \approx 1$, для тяжелых — около 0,6. При нарушении протонно-нейтронного соотношения ядро (а вместе с ним и атом) становится *радиоактивным*.

! Радиоактивностью называется самопроизвольное превращение неустойчивых атомных ядер в другие ядра, сопровождающееся испусканием различных частиц.

Основными типами радиоактивных превращений являются (рис. 7):

1) α -распад:



α -частицы представляют собой ядра нуклида ^4_2He с положительным зарядом 2+;

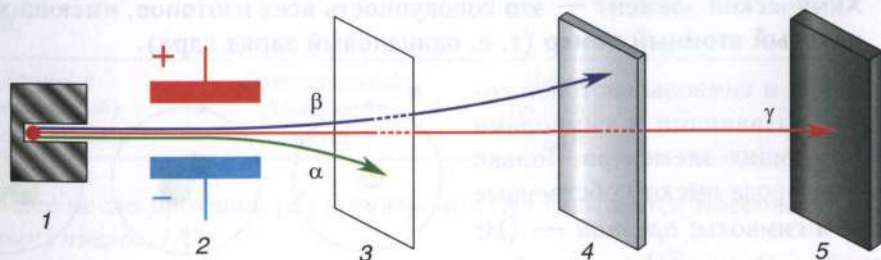
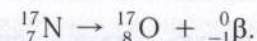
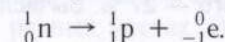


Рис. 7. Основные типы радиоактивных лучей: 1 — источник радиоактивного излучения; 2 — пластины заряженного конденсатора; 3 — лист бумаги; 4 — лист алюминия; 5 — свинцовый блок

2) β -распад:



В данном случае β -частица является фактически электроном, образовавшимся в ядре атома при превращении нейтрона в протон:



Радиоактивный распад часто сопровождается испусканием γ -лучей — потока квантов жесткого электромагнитного излучения, не имеющего заряда (см. рис. 7).

Устойчивость радионуклида характеризуется *периодом полураспада* $T_{1/2}$ — временем, за которое число ядер уменьшается в результате распада вдвое. Для разных радионуклидов оно колеблется от долей секунды до миллиардов лет. Так, для ^{28}Al период полураспада равен 2,2 мин, для ^{131}I — 8 сут, для ^{137}Cs — 30,17 года, а для ^{238}U — почти 4,5 млрд лет.

После открытия явления радиоактивности стало возможным превращение одних химических элементов в другие, синтез ядер элементов, которые не существуют на Земле. Так были получены элементы, находящиеся в периодической системе после урана U. Конечно, такие процессы, хотя и называются *ядерными реакциями*, не являются химическими реакциями, при которых атомы не исчезают и не возникают вновь.

Изучение радиоактивности привело к созданию ядерной энергетики и, к сожалению, ядерного оружия. Явление радиоактивности широко применяется в науке, медицине, промышленности и сельском хозяйстве. Вместе с тем перед человечеством возник ряд проблем, связанных с вредным воздействием радиации на живые организмы. Поэтому использование ядерных процессов и радиоактивных веществ должно осуществляться в строго контролируемых условиях, с соблюдением строжайших мер безопасности.



Атом является электронейтральной микросистемой, состоящей из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Атомный номер химического элемента равен относительному заряду ядра его атома, числу протонов в ядре и числу электронов в атоме.

Атом с определенными значениями атомного номера и массового числа называется нуклидом.

Радиоактивность — самопроизвольное превращение неустойчивых атомных ядер в другие ядра, сопровождающееся испусканием различных частиц.

Вопросы и задания

1. Какие физические явления явились доказательством сложности строения атома? Дайте объяснение каждого из них.
2. Природная медь представляет собой смесь изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu . Доля первого в природной смеси равна 73 %, второго — 27 %. Вычислите относительную атомную массу меди.
3. Чему равен относительный заряд ядра, число нейтронов и число электронов в нуклидах: ^{35}Cl , ^{40}K , ^{56}Fe , ^{208}Pb ?
4. Дайте определение понятий: «протонное число», «нуклонное число», «массовое число».
5. Объясните причину и суть радиоактивности. Чем отличается радионуклид от стабильного нуклида того же элемента?
- 6*. Определите число атомов углерода в C_5H_{12} химическим количеством 0,2 моль.

§ 11. Состояние электрона в атоме

Химические свойства атомов проявляются только при химических реакциях. Так как состав ядер атомов при этом не меняется, то очевидно, что все изменения, происходящие с данным атомом в процессе химического превращения, являются результатом изменения его электронного состояния.

Большинство свойств атома определяется его электронным строением. Как оно влияет на конкретные свойства атома, на свойства веществ, в составе которых атом находится, можно понять, только правильно представляя *состояние электрона* в атоме.

Движение электрона в атоме

Основой современной теории строения атома являются законы и положения *квантовой волновой механики* — раздела физики, изучающего движение микрообъектов (электронов, протонов, нейтронов и других частиц, обладающих ничтожной массой).

Согласно квантовомеханическим представлениям движущемуся электрону присуща *двойственная природа*. Он является *частицей* (имеет определенную массу, заряд), но его движение вокруг ядра имеет *волновой характер* (отсутствует определенная траектория движения, точное местоположение в пространстве и др.). Следовательно, микрообъекты, в том числе и электрон, обладают одновременно **корпускулярными** и **волновыми** свойствами.

Поскольку у движущегося электрона в атоме отсутствует траектория, то для описания такого движения используется **вероятностный** подход. Математически определяется не точное положение электрона в атоме, а *вероятность* его нахождения в той или иной области околоядерного пространства.

Состояние (в квантовой механике синоним слова *движение*) электрона в атоме описывается с помощью квантовомеханической модели — **электронного облака**. Электрон движется вокруг ядра с огромной скоростью, при которой его отрицательный заряд как бы размазывается в пространстве. Получается, что ядро окружено трехмерным электронным облаком. Плотность такого электронного облака оказывается различной в разных местах. В тех местах, где чаще находится электрон, образуется зона большей **электронной плотности** (рис. 8).

Атомная орбиталь

Поскольку вероятность нахождения электрона существует даже на относительно большом расстоянии от ядра, электронное облако не имеет определенных четких границ. Поэтому обычно его ограничивают условной поверхностью, которая охватывает примерно 90 % электронного облака. Такую область околоядерного пространства называют *атомной электронной орбиталью* или просто *орбиталью*.



Орбиталь — область околоядерного пространства, в которой наиболее вероятно нахождение данного электрона.

Орбитали, в зависимости от энергии электронов, имеют различные *формы* и *размеры*. Так, орбиталь единственного электрона атома водорода имеет сферическую (шарообразную) форму. Такие орбитали, имеющие форму шара (рис. 9), обозначаются буквой *s*, а электроны, которые занимают эти орбитали, называются **s-электронами**.

Чем больше энергия электрона, тем слабее он притягивается к ядру, тем больше по размеру его орбиталь (электронное облако). Естественно, электронная плотность с увеличением размера орбитали *уменьшается*.

Орбитали в многоэлектронных атомах могут иметь и другие формы, например форму гантели («объемной восьмерки») (рис. 10). Такие орбитали обозначают буквой *p*, а электроны, которым они соответствуют, называют **p-электронами**.

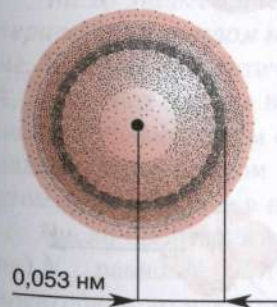


Рис. 8. Схема электронного облака атома водорода

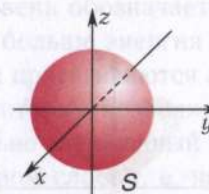
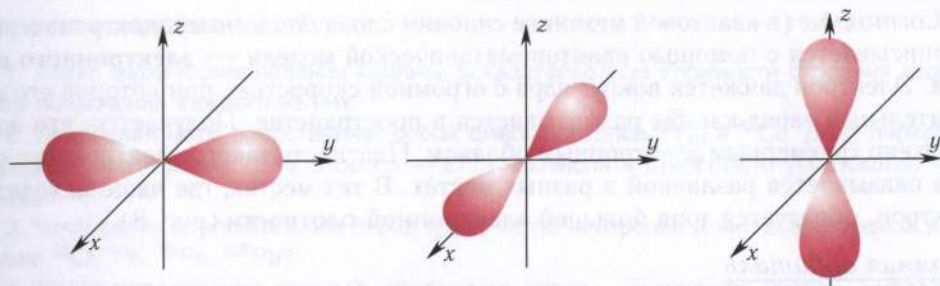


Рис. 9. Схема s-электронной орбитали



Рис. 10. Схема p-электронной орбитали

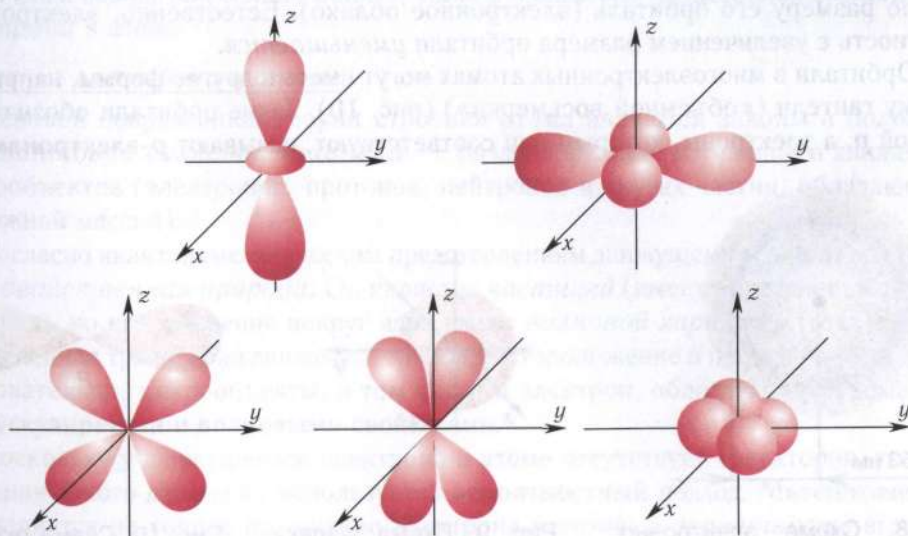
Рис. 11. Взаимное расположение p -орбиталей в многоэлектронном атоме

p -Орбитали располагаются (т. е. ориентируются) в пространстве относительно ядра вдоль каждой из осей координат под углом 90° друг к другу (рис. 11). Более сложную форму имеют орбитали d -типа (рис. 12) и f -типа.

Графически орбиталь обычно изображают в виде клеточки (квантовой ячейки), а электрон — в виде стрелки. Так, орбиталь атома водорода с его единственным электроном можно изобразить следующим образом:



Кроме движения вокруг ядра, каждый электрон характеризуется собственным механическим моментом движения, который называется *спином*. Упрощенно спин

Рис. 12. Различные типы d -орбиталей

(от англ. spin — вращение) можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. Спиновое вращение электрона возможно только по часовой или против часовой стрелки. **На одной орбитали может находиться не более двух электронов, причем имеющих противоположные (антипараллельные) спины.** В этом случае два электрона называются **спаренными**:



Такое их состояние в атоме *энергетически выгодно* в отличие от состояния с одинаковыми спинами:



Если на орбитали находится один электрон, то он является **неспаренным**.

Энергетические уровни и подуровни

Электроны в атоме различаются своей энергией. Чем больше энергия электрона, тем дальше он находится от ядра, следовательно, тем больше размер электронного облака (орбитали). И наоборот, электроны, обладающие относительно небольшой энергией, движутся большую часть времени вблизи ядра, как бы за-слоняя (*экранируя*) его от других электронов, которые притягиваются к ядру слабее и находятся на большем удалении от него. Так образуются как бы *оболочки* из электронов с близкими значениями энергии. Можно сказать, что электроны с близкими значениями энергии составляют в атоме *электронный слой*, или *энергетический уровень*.



Энергетический уровень (электронный слой, электронная оболочка) — это совокупность электронов с близкими значениями энергий.

Число энергетических уровней в невозбужденном атоме равно номеру периода, в котором находится химический элемент в периодической системе. Каждый энергетический уровень обозначается своим номером: $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$. Чем больше номер, тем больше энергия электронов, которые находятся на этом уровне, и тем слабее они притягиваются к ядру. При $n = \infty$ электрон обладает таким запасом энергии, который позволяет ему покинуть атом, при этом атом превращается в положительно заряженный ион.

Число орбиталей в электронном слое (т. е. на данном энергетическом уровне) $N_{\text{орб}}$ равно: $N_{\text{орб}} = n^2$. Так как на каждой орбитали не может быть больше двух электронов, то максимальное число электронов $N_{\text{эл}}$ на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня:

$$N_{\text{эл}} = 2n^2.$$

На рисунке 13 приведена схема энергетических уровней и их электронной емкости.

Электроны одного и того же энергетического уровня могут немного различаться значениями энергии. Они образуют в пределах данного уровня **энергетические подуровни**. Следовательно, *энергетический уровень представляет собой совокупность энергетических подуровней, несколько различающихся по энергиям*. Они обозначаются буквами s, p, d, f, \dots . Число подуровней, на которые расщепляется (т. е. из которых состоит) данный энергетический уровень, равно его номеру.

Первый энергетический уровень ($n = 1$) состоит из одного подуровня (s), второй ($n = 2$) — из двух (s, p), третий ($n = 3$) — из трех (s, p, d) и т. д. Каждый подуровень, в свою очередь, состоит из определенного числа атомных орбиталей. Так, s -подуровень состоит из одной орбитали, p -подуровень — из трех, d -подуровень — из пяти орбиталей (рис. 14).

Из приведенной схемы видно, что s -подуровень каждого энергетического уровня обладает наименьшим запасом энергии:

$$E_s < E_p < E_d < \dots$$

Для того чтобы различать энергетические подуровни и орбитали разных энергетических уровней, их обозначают двумя знаками: $1s, 2p, 3s, 3d$. Цифра соответствует номеру энергетического уровня, а буква — типу энергетического подуровня.

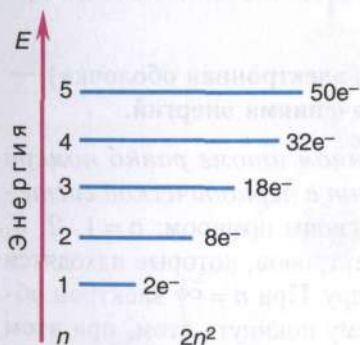


Рис. 13. Схема энергетических уровней: n — номер уровня; $2n^2$ — максимальное число электронов на уровне

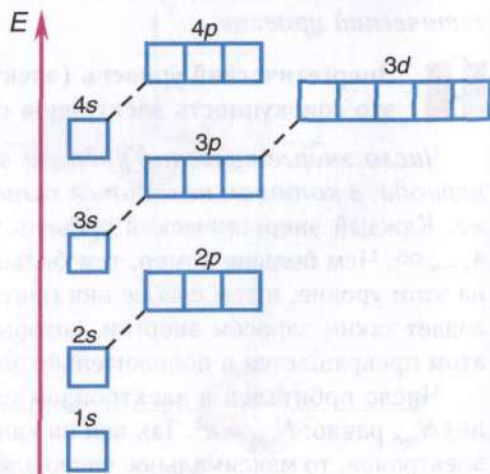


Рис. 14. Схема энергетических подуровней и орбиталей в атоме

Обобщим сведения об электронном состоянии атомов элементов первых четырех периодов в виде таблицы 5.

Таблица 5. Электронное состояние атомов элементов 1, 2, 3, 4-го периодов

Энергетический уровень, n	Число подуровней	Тип подуровня	Число орбиталей, $N_{\text{орб}}$		Максимальное число электронов, $N_{\text{эл}}$	
			на подуровне	на уровне	на подуровне	на уровне
1	1	1s	1	1	2	2
2	2	2s 2p	1 3	4	2 6	8
3	3	3s 3p 3d	1 3 5	9	2 6 10	18
4	4	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32



Движущемуся электрону в атоме присуща двойственная природа: он является частицей, имеющей волновой характер движения.

Электронное облако — это квантовомеханическая модель движения электрона вокруг ядра.

Атомная орбиталь — область околоядерного пространства, в которой наиболее вероятно нахождение данного электрона.

На одной орбитали может находиться не более двух электронов, причем имеющих противоположные (антипараллельные) спины.

Совокупность электронов с близкими значениями энергий называется энергетическим уровнем (или, что то же самое, электронным слоем, электронной оболочкой).

Вопросы и задания

1. Дайте определение понятий: «электронное облако», «атомная орбиталь», «электронный слой», «энергетический уровень» и «энергетический подуровень».
2. Чем определяется число энергетических уровней в атоме? Чему равно число подуровней на энергетическом уровне?
3. Из какого числа орбиталей состоят s -, p -, d -подуровни? Чему равно максимальное число электронов на каждом из этих подуровней? Укажите максимальную электронную емкость четырех первых энергетических уровней.

4. На какой орбитали — $2s$ или $3s$ — электрон имеет большую энергию? Где он прочнее связан с ядром? Почему?

5. Укажите число атомных орбиталей в невозбужденных атомах кислорода и аргона.

6. Определите суммарное число протонов, нейтронов и электронов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ химическим количеством $0,05$ моль.

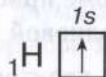
§ 12. Электронные конфигурации атомов

Общее число электронов в атоме определяется зарядом его ядра, т. е. протонным числом. Оно равно атомному номеру элемента. Электроны в зависимости от их энергии распределяются в атоме по энергетическим уровням и подуровням, каждый из которых состоит из определенного числа орбиталей.

Распределение электронов выражается с помощью **электронных формул** (или **электронных конфигураций**) атома. Например, у водорода, элемента с атомным номером 1, электронная формула: $1\text{H } 1s^1$. В этой формуле цифрой записывается номер энергетического уровня, затем следует буква, обозначающая тип подуровня, и, наконец, цифра вверху справа указывает число электронов на этом подуровне.

Схематически электронное строение атома изображается с помощью **электронно-графической схемы**, в которой орбитали представляются в виде клеток, а электроны — в виде стрелок.

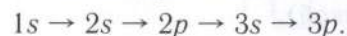
Электронно-графическая схема атома водорода записывается так:



Для правильного изображения электронных формул необходимо соблюдать несколько основных правил.

1-е правило. Распределение электронов в атоме, находящемся в основном (наиболее устойчивом) состоянии, определяется **принципом минимума энергии**: основному состоянию атома соответствуют наиболее низкие из возможных энергетические уровни и подуровни.

Поэтому электроны (у атомов элементов первых трех периодов) заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии:

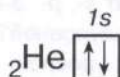


2-е правило. На каждой орбитали максимально может находиться не более двух электронов, причем с противоположными спинами.

Таким образом, у следующего за водородом гелия 2He электронная формула:

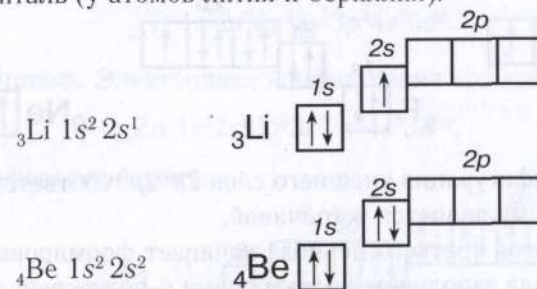


а электронно-графическая схема:

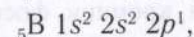


Поскольку на первом электронном слое могут находиться только два электрона, то этот слой в атоме гелия является **завершенным** и, следовательно, очень устойчивым.

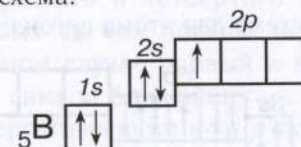
У атомов элементов второго периода заполняется второй энергетический уровень, на котором может находиться не более 8 электронов. Сначала электроны заполняют $2s$ -орбиталь (у атомов лития и бериллия):



Поскольку $2s$ -орбиталь заполнена, то пятый электрон у атома бора В занимает одну из трех $2p$ -орбиталей. Электронная формула атома бора:



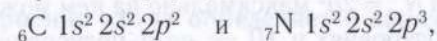
а электронно-графическая схема:



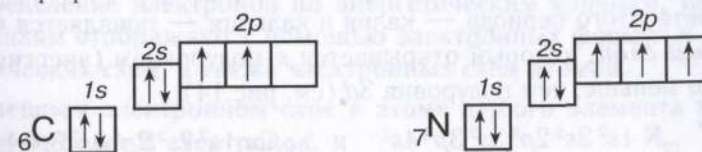
Обратите внимание, что подуровень $2p$ изображен вплотную к подуровню $2s$, но несколько выше. Так подчеркивается его принадлежность к одному и тому же уровню (второму) и одновременно больший запас энергии.

3-е правило. Устанавливает порядок заполнения орбиталей одного подуровня. Электроны одного подуровня сначала заполняют орбитали по одному (т. е. все пустые), а если число электронов больше, чем число орбиталей, то по два.

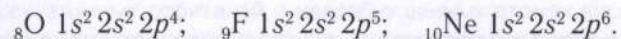
Следовательно, электронные формулы атомов углерода и азота:



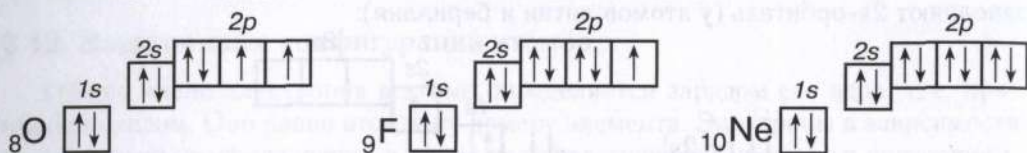
а электронно-графические схемы:



У атомов кислорода, фтора и неона число электронов увеличивается, и они вынуждены размещаться на p -орбиталях второго энергетического уровня по два:

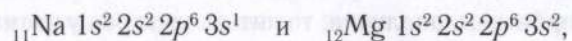


Электронно-графические схемы атомов этих элементов:

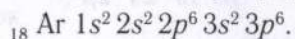


Электронная конфигурация внешнего слоя $2s^2 2p^6$ соответствует его *полному* заполнению и поэтому является устойчивой.

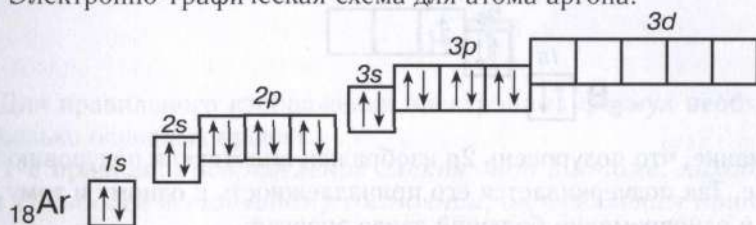
В атомах элементов третьего периода начинает формироваться третий электронный слой. Сначала заполняется электронами s -подуровень у натрия и магния:



а затем p -подуровень у алюминия, кремния, фосфора, серы, хлора и аргона:

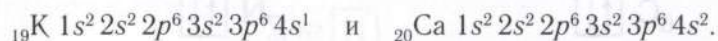


Электронно-графическая схема для атома аргона:



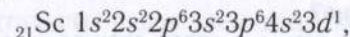
В атоме аргона на *внешнем* электронном слое находится 8 электронов. Следовательно, он **завершен**, так как **в атоме любого элемента на внешнем энергетическом уровне максимально может находиться не более 8 электронов**.

Застраивание *третьего* электронного слоя этим не исчерпывается. В соответствии с формулой $N_{эл} = 2n^2$ максимально на нем может находиться 18 электронов: 8 на s - и p -подуровнях и 10 — на d -подуровне. Этот подуровень будет формироваться у элементов четвертого периода. Но сначала у первых двух элементов четвертого периода — калия и кальция — появляется *четвертый* электронный слой, который открывается s -подуровнем (энергия подуровня $4s$ несколько меньше, чем подуровня $3d$ (см. рис.14):

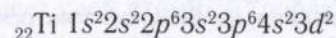


Только после этого начнет заполняться электронами d -подуровень третьего, теперь уже *предвнешнего*, энергетического уровня.

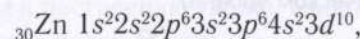
Электронная конфигурация атома скандия:



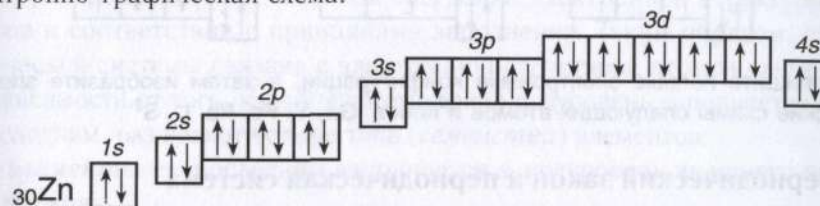
атома титана:



и т. д., вплоть до цинка. Электронная конфигурация его атома:

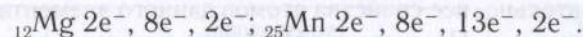


а электронно-графическая схема:



Поскольку у элементов четвертого периода заполняются электронами только орбитали третьего и четвертого энергетических уровней, то на электронно-графических схемах обычно не указывают полностью заполненные уровни (в данном случае первый и второй). Вместо них в электронных формулах пишут символ ближайшего элемента VIIIA-группы с полностью заполненными энергетическими s - и p -подуровнями: например, электронная формула хлора — $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$, цинка — $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$, а сурьмы — ${}_{51}\text{Sb} - [\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^3$.

Кроме электронных формул и электронно-графических схем, иногда используют и **электронные схемы атомов**, в которых указывают только число электронов на каждом энергетическом уровне (электронном слое):



С такими схемами вы познакомились еще в девятом классе.



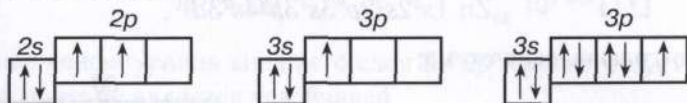
Электронное строение атома определяется зарядом его ядра, который равен атомному номеру элемента в периодической системе.

Распределение электронов по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям отображают с помощью электронных формул и электронно-графических схем, а также электронных схем атомов.

На внешнем электронном слое в атоме любого элемента может находиться не более 8 электронов.

Вопросы и задания

1. Сколько подуровней может быть у каждого из энергетических уровней с $n = 1, 2, 3, 4$? Как обозначаются эти подуровни? Сколько электронов максимально может находиться на каждом подуровне и уровне?
2. Составьте электронные схемы, а затем электронные конфигурации и электронно-графические схемы атомов: ${}_5\text{B}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{13}\text{Al}$, ${}_{14}\text{Si}$, ${}_{17}\text{Cl}$.
3. Сколько электронов находится на внешнем электронном слое атомов: лития, углерода, магния, серы, аргона? Сколько из них спаренных и неспаренных?
4. Атомам каких элементов соответствуют указанные схемы распределения электронов на внешнем энергетическом уровне?



- 5*. Запишите полные электронные конфигурации, а затем изобразите электронно-графические схемы следующих атомов и ионов: Ga, Y, Fe, Pb, I, S^{2-} .

§ 13. Периодический закон и периодическая система химических элементов

Вот уже четвертый год вы изучаете химию и все это время пользуетесь таблицей химических элементов, которая является графическим изображением **периодической системы элементов**. Периодическая система, в свою очередь, является выражением **периодического закона**, открытого русским химиком Д. И. Менделеевым в 1869 г. С тех пор периодический закон является основой современной химии, всего естествознания.

Физический смысл периодического закона стал понятен только после создания теории строения атома. Но сама эта теория развивалась и развивается на основе периодического закона и периодической системы.

Согласно этой теории главной характеристикой атома является положительный заряд ядра. Заряд ядра определяет число электронов в атоме, его электронное строение и, следовательно, все свойства атомов данного элемента и его положение в периодической системе. Поэтому современная формулировка периодического закона такова.



Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.

Структура периодической системы

Со структурой периодической системы в общих чертах вы уже знакомы. Все химические элементы в ней располагаются в порядке возрастания *атомного но-*

мера, который поэтому имеет еще одно название — **порядковый номер**. Численная величина атомного номера равна положительному заряду ядра атомов соответствующего элемента.

В таблице семь горизонтальных рядов элементов, которые называются **периодами**, а также восемнадцать вертикальных столбцов — **групп**. Таким образом, каждый химический элемент имеет свой **атомный** (порядковый) **номер**, находится в **определенном периоде** и **определенной группе**.

Известно около 700 форм графического изображения периодической системы. Но принципиальный подход к построению таблиц единый — элементы располагаются в порядке возрастания зарядов их атомных ядер. По мере увеличения атомного номера происходит постепенная застройка электронной структуры атомов элементов в соответствии с принципами заполнения. Таким образом, структура периодической системы связана с электронной структурой атомов элементов.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре типа (*семейства*) элементов:

- 1) *s-элементы* — последним заполняется *s*-подуровень внешнего энергетического уровня;
- 2) *p-элементы* — *p*-подуровень внешнего энергетического уровня;
- 3) *d-элементы* — *d*-подуровень предпоследнего энергетического уровня;
- 4) *f-элементы* — *f*-подуровень третьего снаружи уровня.

Периоды



Периодом в периодической системе называется последовательный ряд элементов, в атомах которых электронная конфигурация внешнего энергетического уровня изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (для первого периода $1s^1$ и $1s^2$) (табл. 6).

Таблица 6. Последовательность заполнения энергетических подуровней у элементов различных периодов

Номер периода	Заполняемые энергетические подуровни	Максимальное число электронов
1	1s	2
2	2s2p	8
3	3s3p	8
4	4s3d4p	18
5	5s4d5p	18
6	6s4f5d6p	32
7	7s5f6d7p	32

При этом номер периода совпадает с номером n внешнего энергетического уровня.

Другими словами, номер периода указывает на число энергетических уровней, на которых находятся электроны в атомах данного элемента. В этом заключается **физический смысл номера периода**.

Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом (щелочной металл) и заканчивается благородным газом, которому предшествует неметалл, т. е. в периоде с увеличением зарядов ядер атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что связывается с увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне.

Первые три периода содержат только s - и p -элементы. Четвертый, пятый и последующие периоды включают также элементы, у атомов которых происходит заполнение d -подуровня предвнешнего энергетического уровня. У элементов шестого и седьмого периодов, помимо s -, p - и d -подуровней, заполняются и f -подуровни третьего снаружи электронного слоя. f -Элементы объединяются в семейства, называемые *лантанидами* ($4f$ -элементы) и *актинидами* ($5f$ -элементы), которые вынесены за пределы таблицы (см. форзац I).

Группы

В вертикальных колонках, называемых *группами*, объединены элементы, атомы которых имеют сходное электронное строение. Всего в таблице 18 групп, пронумерованных арабскими цифрами. Кроме того, группы имеют традиционную нумерацию римскими цифрами от I до VIII с добавлением букв А или В. У атомов элементов А-групп последними заполняются s - и p -подуровни внешних энергетических уровней (табл. 7). Элементы, у которых последними заполняются d -подуровни второго снаружи или f -подуровни третьего снаружи энергетического уровня, составляют В-группы.

Таблица 7. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня у атомов элементов А-групп (1—4-й периоды)

Группа									
	IA	IIA		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1-й период	1s ¹								1s ²
2-й период	2s ¹	2s ²		2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
3-й период	3s ¹	3s ²		3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
4-й период	4s ¹	4s ²	d-элементы	4s ² 4p ¹	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶
Общая электронная конфигурация	ns ¹	ns ²		ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶

Атомы элементов групп А и В различаются своими химическими свойствами, однако им присуще и общее, что объединяет их в группы с одинаковыми римскими номерами (I, II и т. д.).

Номер группы, как правило, указывает число электронов в атоме, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом состоит **физический смысл номера группы**.

Электроны, которые принимают участие в образовании химических связей, называются **валентными**. У элементов А-групп валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, а у элементов В-групп — еще и электроны предпоследних уровней. Это основное различие между элементами групп А и В.

Сейчас мы можем дать более точное определение понятия «группа».



Группа — вертикальный столбец элементов с одинаковым числом валентных электронов в атомах.

Таким образом, строгая периодичность расположения химических элементов в периодической системе полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней и подуровней их атомов.



Главной характеристикой атома является положительный заряд ядра, который численно равен атомному номеру элемента.

Каждый химический элемент имеет свой атомный (порядковый) номер, находится в определенном периоде и определенной группе.

Горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания их атомных номеров, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся благородным газом, называется **периодом**.

Вертикальный столбец элементов, атомы которых имеют одинаковое строение внешних электронных слоев, называется **группой**.

Вопросы и задания

- В чем причина периодичности в изменении свойств атомов химических элементов?
- Чем отличаются по электронному строению элементы А- и В-групп?
- Какие элементы называются s -элементами, а какие — p -элементами? Сколько s - и p -элементов в каждом периоде? Сколько всего таких элементов в периодической системе?
- Составьте электронные схемы атомов: а) Li и K; б) Cl и I. Нарисуйте их полные электронно-графические схемы и запишите сокращенные электронные формулы.
- Назовите химические элементы и определите их положение в периодической системе (период, группа) по электронным формулам: а) $1s^2 2s^2$; б) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.
- Назовите химические элементы по электронным конфигурациям внешнего слоя их атомов: а) $3s^2 3p^6$; б) $2s^2 2p^5$. Приведите их полные электронные конфигурации и нарисуйте электронно-графические схемы.

§ 14. Периодичность изменения свойств атомов химических элементов и их соединений

Поскольку электронная конфигурация атомов химических элементов изменяется периодически с ростом зарядов их ядер, все свойства, определяемые электронным строением, закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. К таким свойствам относятся прежде всего различные химические и многие физические характеристики атомов: атомные и ионные радиусы, электроотрицательность, степень окисления и др. Периодически изменяются также многие химические и физические свойства простых и сложных веществ, образованных элементами-аналогами.

Атомные и ионные радиусы

С точки зрения квантовой механики атом не имеет строго определенных границ, так как орбитали его электронов также не имеют точных размеров. О размерах атомов и ионов судят по экспериментальным данным о расстояниях между соседними атомами в молекулах или кристаллах. Условно форму атома или иона считают шарообразной, поэтому количественной характеристикой их размера служит **радиус**.

Различают *атомные радиусы* и *ионные радиусы*. При этом радиусы положительно заряженных ионов (*катионов*) всегда меньше радиусов атомов соответствующих элементов, так как они отдают электроны, а радиусы отрицательно заряженных ионов (*анионов*) больше радиусов атомов, поскольку образовались путем присоединения дополнительных электронов. Например, радиус атома натрия Na — 189 пм, а иона натрия Na^+ — 99 пм, радиус атома хлора Cl — 99 пм, а его иона Cl^- — 181 пм (1 пм (пикометр) = 10^{-12} м).

Как изменяются радиусы атомов в периоде и в группе с ростом атомных номеров элементов? У элементов, находящихся в одной группе, при переходе сверху вниз от одного элемента к другому увеличивается число электронных слоев и, следовательно, увеличиваются радиусы как атомов, так и ионов. Например, в группе щелочных металлов радиусы атомов: Li — 155 пм, Na — 189 пм, K — 236 пм, а ионов: Li^+ — 68 пм, Na^+ — 99 пм, K^+ — 138 пм.

В периодах периодической системы по мере увеличения зарядов ядер атомов увеличивается притяжение к ним электронов, находящихся на одном и том же электронном слое, что и приводит к уменьшению радиусов атомов. Например, у элементов третьего периода атомные радиусы уменьшаются от натрия к хлору (у аргона Ag отсутствуют химические соединения) от 189 пм до 99 пм.

Энергия ионизации. Сродство к электрону

Проявление металлических или неметаллических свойств атомами данного элемента связано, прежде всего, с их способностью терять или приобретать электроны. Эта способность количественно характеризуется *энергией иони-*

зации атома и его сродством к электрону. Способность атомов отдавать или присоединять электроны зависит от их электронного строения, от того, насколько прочно валентные электроны удерживаются в атоме.



Энергия ионизации атома $E_{\text{ион}}$ — это минимальная энергия, необходимая для отрыва от атома Э наиболее слабо связанного с ним электрона: $\text{Э} + E_{\text{ион}} = \text{Э}^+ + e^-$.

Энергия ионизации выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Изменение величины $E_{\text{ион}}$ с увеличением атомных номеров элементов имеет четко выраженный периодический характер. Наименьшей энергией ионизации характеризуются щелочные металлы, наибольшей — атомы элементов VIIIA-группы. Следовательно, *в периоде энергия ионизации увеличивается с ростом атомных номеров*, поскольку увеличиваются заряды ядер и уменьшаются радиусы атомов. *В группах А энергия ионизации уменьшается сверху вниз*, так как увеличивается расстояние между электронами внешнего слоя и ядром атома.

При отдаче электрона атом превращается в положительно заряженный ион, следовательно, энергия ионизации характеризует проявление *металлическости* у атомов тех или иных элементов.

Для неметаллов, наоборот, характерна способность их атомов присоединять электроны. Количественной характеристикой такой способности является сродство к электрону $E_{\text{ср}}$.



Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому: $\text{Э} + e^- = \text{Э}^- + E_{\text{ср}}$.

Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон и тем сильнее проявляются его *неметаллические* свойства.

Эта величина, как и энергия ионизации, выражается обычно в килоджоулях на моль (кДж/моль). Присоединяя к себе электроны, нейтральный атом превращается в отрицательно заряженный ион.

В периодах и группах периодической системы сродство к электрону также изменяется закономерно в зависимости от электронного строения атомов. Наибольшее сродство к электрону проявляют атомы VIIA-группы. У большинства металлов и благородных газов (VIIIA-группа) сродство к электрону невелико или отрицательно, поэтому они не образуют отрицательно заряженных ионов.

В периодах сродство к электрону увеличивается слева направо, а в группе — уменьшается сверху вниз. Это свидетельствует об усилении неметаллических свойств атомов этих элементов по мере приближения к концу периода и об ослаблении этих свойств в группе.

Электроотрицательность

Отдача или присоединение электронов атомами обычно происходит в процессе химического взаимодействия. Комплексной характеристикой атома, учитывающей его способность как присоединять, так и отдавать электроны, является *электроотрицательность* элемента. Эта характеристика обозначается греческой буквой χ (хи).



Электроотрицательность элемента — условная величина, характеризующая способность его атомов в химических соединениях притягивать к себе электроны от атомов-партнеров.

Под атомами-партнерами понимаются атомы, с которыми непосредственно связан атом данного элемента. Величина электроотрицательности зависит от энергии ионизации и от сродства к электрону и упрощенно может рассматриваться как полусумма этих двух характеристик:

$$\chi = \frac{1}{2} (E_{\text{ион}} + E_{\text{ср}}).$$

Для практической оценки этой способности атомов введена условная шкала *относительных* электроотрицательностей. По этой шкале наиболее электроотрицательным среди элементов, способных образовывать химические соединения, является фтор F, а наименее электроотрицательным — франций Fr. У элементов A-групп в периоде с ростом атомного номера элемента **электроотрицательность возрастает, а в группе, как правило, убывает.**

По величине электроотрицательности можно определить принадлежность элемента к металлам или неметаллам. Все неметаллы обычно имеют значение электроотрицательности больше двух. Они располагаются в правой верхней части периодической таблицы. У металлов значение электроотрицательности меньше двух. Несколько элементов (B, Si, Ge, As, Te) со значением электроотрицательности, близким к 2, располагаются вдоль диагонали от бора B к астату At. Атомы этих элементов проявляют промежуточные свойства, поэтому их часто называют **полуметаллами.**

Периодичность изменения свойств соединений

Периодический характер изменения строения, физических и химических свойств присущ также простым и сложным веществам. Рассмотрим в качестве примера закономерности изменения некоторых свойств атомов и соединений элементов III периода (табл. 8).

Таблица 8. Изменение свойств атомов элементов III периода и их соединений

№ группы	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Символ элемента	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Число электронов на внешнем слое	1	2	3	4	5	6	7	8
Высшая степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	—
Высший оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	—
Характер свойств	Основ- ный	Основ- ный	Амфо- терный	Кислот- ный	Кислот- ный	Кислот- ный	Кислот- ный	—
Гидроксид	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ H ₃ AlO ₃	H ₂ SiO ₃ H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	—
Характер свойств	Щелочь	Нерас- творимое осно- вание	Амфо- терный гидро- ксид	Нерас- твори- мая кис- лота	Кислота	Кислота	Кислота	—
Низшая степень окисления	—	—	—	—4	—3	—2	—1	—
Легучее водородное соединение	—	—	—	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	—

Как следует из таблицы, в периоде при переходе от одного элемента к другому происходит увеличение высшей степени окисления и уменьшение (по абсолютной величине) низшей степени окисления. Периоды начинаются щелочными металлами, которые образуют растворимые в воде основные оксиды и гидроксиды. При переходе от одного элемента к другому наблюдается ослабление основных и усиление кислотных свойств высших оксидов и гидроксидов.

Элементы, расположенные в одной группе, имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов и поэтому проявляют сходные химические свойства.

Этот характер изменения свойств в основном *повторяется* во всех периодах (кроме первого), поэтому такое изменение свойств называется *периодическим*.

Таким образом, *при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация внешних электронных оболочек и, как следствие, периодически повторяются химические свойства атомов элементов.* В этом заключается **физический смысл периодического закона.**



Атомные и ионные радиусы элементов с ростом атомных номеров уменьшаются в периодах и увеличиваются в группах.

С увеличением атомного номера в пределах каждого периода электроотрицательность увеличивается, а в группе уменьшается, т. е. металлические свойства элементов в периоде ослабляются, а в группе усиливаются.

Периодическое изменение свойств атомов химических элементов при увеличении положительных зарядов ядер объясняется тем, что периодически повторяется строение внешних электронных слоев атомов.

Вопросы и задания

1. Как изменяются радиусы атомов и ионов в группах и периодах периодической системы?
2. У атома какого элемента — хлора или брома — радиус больше? Как объяснить, что радиус атома серы больше, чем атома хлора?
3. Атомы каких элементов: а) лития или натрия; б) магния или фосфора легче теряют электроны? Почему?
4. Дайте определение электроотрицательности элемента. Что характеризует эта величина? Как изменяется по группам и периодам периодической системы?
5. В порядке увеличения электроотрицательности элементы расположены в ряду: а) C, I, B, Si; б) As, Se, Cl, F; в) Br, P, H, Sb; г) O, S, Se, Br. Выберите правильный ответ.
6. Что такое металличность и неметаллические свойства элементов? Какой из двух элементов обладает более выраженными неметаллическими свойствами: а) C или Si; б) Cl или Br; в) N или P; г) S или Se?

§ 15. Характеристика химического элемента по его положению в периодической системе и строению атома

Периодический закон и отражающая его периодическая система элементов являются как бы кратким обобщением всей химии элементов и их соединений. Таблица периодической системы содержит сведения, позволяющие описать строение атомов химических элементов, предсказать состав, строение и свойства образованных ими простых веществ и наиболее характерных соединений: оксидов, соответствующих им гидроксидов, солей, летучих водородных соединений и т. д. Именно поэтому таблица периодической системы является неперменной составляющей любого учебного и справочного пособия по химии.

В описании любого элемента особую роль играет его **атомный номер Z** , с которым связано положение элемента в периодической системе. Атомный номер определяет не только порядковый номер элемента в периодической системе, но и его место в периоде и группе, а также электронное строение его атомов.

Описание любого химического элемента необходимо проводить по определенному **алгоритму**, т. е. соблюдая строгую последовательность действий. В этой последовательности главными этапами являются следующие:

- а) общие сведения об элементе;
- б) определение положения элемента в периодической системе;
- в) характеристика состава атомов элемента;
- г) описание электронного строения атомов;
- д) состав и свойства простого вещества;
- е) состав и свойства кислородных и водородных соединений.

Составим более детальный алгоритм такого описания химического элемента.

1. Общие сведения об элементе:

- а) название химического элемента;
- б) его химический знак;
- в) относительная атомная масса.

2. Положение химического элемента в периодической системе:

- а) атомный номер;
- б) номер периода;
- в) номер группы и ее тип: А или В.

3. Состав атома:

- а) заряд ядра атома;
- б) число протонов, электронов и нейтронов (для определенного нуклида).

4. Электронное строение атомов элемента:

- а) электронная схема атома;
- б) электронная формула (электронная конфигурация) атома;
- в) электронно-графическая схема атома;
- г) электронная конфигурация внешнего энергетического уровня;
- д) электронный тип элемента (s -, p -, d -, f -).

5. Состав и свойства простого вещества:

- а) металл — неметалл;
- б) формула простого вещества;
- в) агрегатное состояние при обычных условиях.

6. Степени окисления атомов элемента в высших оксидах и летучих водородных соединениях. Электроотрицательность.

7. Формулы оксидов и соответствующих им гидроксидов. Характеристика кислотно-основных свойств этих соединений.

8. Формула летучего водородного соединения.

Охарактеризуем согласно приведенному алгоритму два химических элемента — натрий и фосфор.

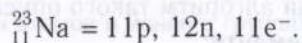
Натрий

1. Название химического элемента — *натрий*, химический знак — Na, относительная атомная масса — 23.

2. Натрий — элемент с атомным номером 11, находится в 3-м периоде, IA-группе.

3. Заряд ядра атома натрия 11+, следовательно, в ядре находится 11 протонов, общее число электронов также 11. Основной нуклид натрия $^{23}_{11}\text{Na}$ содержит в ядре еще 12 нейтронов.

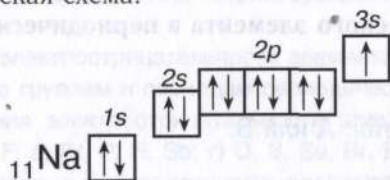
Кратко состав этого атома записывается:



4. Электронная схема атома натрия: $_{11}\text{Na } 2\text{e}^-, 8\text{e}^-, 1\text{e}^-$.

Электронная формула: $_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Электронно-графическая схема:



Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня: $3s^1$, следовательно, это s-элемент.

5. Так как на внешнем энергетическом уровне у натрия находится 1 электрон, то этот элемент относится к группе металлов. Простое вещество при обычных условиях — твердый металлический кристалл. Формула простого вещества — Na.

6. Степень окисления в высшем оксиде +1. Летучих водородных соединений не образует. Электроотрицательность натрия: $\chi(\text{Na}) = 1,01$.

7. Формула высшего оксида — Na_2O , он имеет основной характер. Гидроксид, соответствующий ему, представляет собой основание NaOH, растворимое в воде, т. е. щелочь.

8. Летучего водородного соединения не образует.

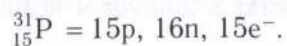
Следующий элемент — фосфор, проанализируем по тому же алгоритму, но в более сжатой форме.

Фосфор

1. Фосфор P, $A_r(\text{P}) = 31$.

2. $Z = 15$. Положение в периодической системе: $_{15}\text{P}$ — 3-й период, VA-группа.

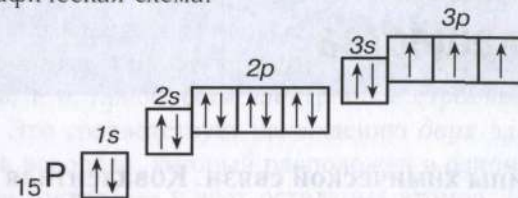
3. Состав атома (нуклида ^{31}P):



4. Электронная схема: $_{15}\text{P } 2\text{e}^-, 8\text{e}^-, 5\text{e}^-$.

Электронная формула: $_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Электронно-графическая схема:



Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня: $3s^2 3p^3$, p-элемент.

5. Фосфор — неметалл. При обычных условиях — твердое вещество; молекулярная формула — P_4 .

6. Степени окисления:

а) в высших оксидах — +5;

б) в летучих водородных соединениях — -3.

Электроотрицательность: $\chi(\text{P}) = 2,1$.

7. Формула высшего оксида — P_2O_5 ; кислотный. Формула гидроксида — H_3PO_4 (фосфорная кислота).

8. Летучее водородное соединение — PH_3 .



Периодический закон Д. И. Менделеева — один из наиболее общих и фундаментальных законов природы. Он является основой развития не только химии, но и всего естествознания в целом.

Периодическая система химических элементов представляет собой естественнонаучную классификацию элементов по электронному строению их атомов.

Вопросы и задания

1. Опишите согласно приведенному алгоритму следующие химические элементы: а) бериллий; б) фтор; в) алюминий; г) серу; д) хлор; е) калий.

2. Чему равен атомный номер элемента, если электронная конфигурация внешнего слоя атома: а) $\dots 2s^2 2p^2$; б) $\dots 3s^2 3p^2$; в) $\dots 3s^2 3p^5$? В каком периоде и в какой группе они находятся? Назовите их элементы-аналоги.

3. Напишите формулы высших оксидов и гидроксидов для всех элементов IVA-группы. Какими свойствами обладают эти соединения?

4*. При взаимодействии с водой оксида магния химическим количеством 3 моль выделяется 111 кДж теплоты, а при взаимодействии с водой оксида кальция химическим количеством 1,5 моль — 87,5 кДж. Какой из этих оксидов обладает более основными свойствами? Как это согласуется с положением магния и кальция в периодической системе?

5*. При взаимодействии металла IIA-группы массой 8 г с водой выделился водород объемом (н. у.) 4,48 дм³. Какой металл был взят?

6. Массовая доля кислорода в оксиде металла, где его степень окисления +3, равна 0,471. Определите, какой это металл.

Химическая связь и строение вещества

§ 16. Природа и типы химической связи. Ковалентная связь

При обычных условиях химические элементы существуют в форме различных атомных частиц в составе простых и сложных веществ. Из них только простые вещества благородных газов (элементов VIIIA-группы) являются одноатомными молекулами, а остальные представляют собой самые разнообразные соединения. Число атомов в таких соединениях колеблется от двух до сотен и тысяч. Силы, которые обеспечивают существование таких агрегатов (молекул, радикалов, кристаллов и др.), получили название *химическая связь*.

! Химическая связь — это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в более сложные системы (молекулы, радикалы, кристаллы и т. д.).

Причиной образования химической связи является стремление атомов путем взаимодействия с другими атомами достичь более устойчивого состояния, т. е. состояния с минимально возможным запасом энергии. Следовательно, **основным условием** образования химической связи является понижение полной энергии E многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, т. е.

$$E_{AB} < E_A + E_B$$

в случае образования вещества АВ из атомов А и В.

Таким образом, **образование химической связи всегда сопровождается выделением энергии.**

Природа сил химической связи — *электростатическая*, т. е. обусловлена различными видами взаимодействий положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов (рис. 15).

Главную роль при образовании химической связи между атомами играют их **валентные электроны**, т. е. те электроны, которые обычно находятся на внешнем энергетическом уровне и наименее прочно связаны с ядром атома. У атома на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов. **Завершенными**,

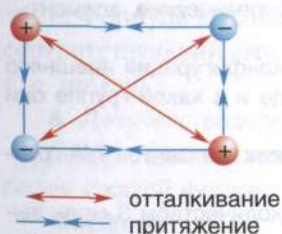


Рис. 15. Схема электростатических взаимодействий в системе из двух ядер и двух электронов

а поэтому и самыми устойчивыми, являются внешние электронные оболочки атомов благородных газов: у гелия там находится два электрона ($1s^2$) и у остальных — по восемь электронов (ns^2np^6 , где n — номер периода).

У атомов остальных элементов внешние энергетические уровни являются **незавершенными**, и поэтому в процессе химического взаимодействия атомы стремятся их завершить, т. е. приобрести электронное строение атома ближайшего благородного газа. Это соответствует нахождению *двух электронов* на внешнем уровне у атомов водорода, который расположен в одном периоде с гелием, и *восьми электронов (октет)* — у всех остальных атомов. Достичь такого электронного состояния атомы могут только за счет **обобществления электронов**, т. е. их совместного использования атомами, соединяющимися между собой. При этом образуются **общие электронные пары**, которые связывают атомы друг с другом — между ними возникает химическая связь.

В зависимости от способа обобществления электронов различают три основных типа химической связи: **ковалентную, ионную и металлическую.**

Ковалентная связь

Ковалентная связь возникает обычно между двумя атомами неметаллов с одинаковыми или близкими значениями электроотрицательности. Рассмотрим образование ковалентной связи на примере простейшей молекулы — молекулы водорода H_2 . У атома водорода всего один электрон, находящийся на внешнем (первом) энергетическом уровне, до завершения которого не хватает одного электрона.

При сближении двух атомов водорода за счет сил притяжения, действующих между их ядрами и электронами, происходит частичное перекрывание электронных облаков неспаренных электронов с антипараллельным спином (это одно из условий образования общей электронной пары!). В зоне их перекрывания плотность двухэлектронного облака увеличивается. Ядра атомов стягиваются к этой области повышенного отрицательного заряда до тех пор, пока не наступит равновесие между силами межъядерного отталкивания и силами притяжения. Расстояние между ядрами атомов уменьшается, энергия системы, состоящей из двух атомов водорода, также понижается. Область повышенной электронной плотности связывает два атома водорода в молекулу H_2 (рис. 16).

Образование химической связи между атомами водорода в молекуле можно показать различными способами. Например, с помощью **электронных формул**, в которых указывают символы элементов и валентные электроны в виде точек:

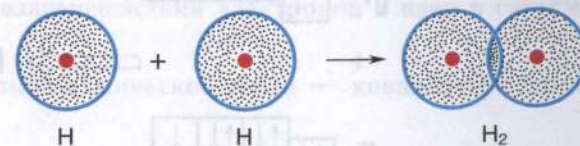
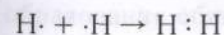


Рис. 16. Схема образования ковалентной связи в молекуле водорода

В **графических** (или **структурных**) формулах пару электронов обозначают с помощью черточки:



В случае молекулы водорода эта единственная черточка символизирует **ковалентную связь**.

! Химическая связь, возникающая в результате обобществления электронов с образованием общих электронных пар между атомами, называется **ковалентной связью**.

Образование ковалентной связи можно показать и с помощью **электронно-графических схем**, на которых обычно указываются только орбитали внешнего энергетического уровня:

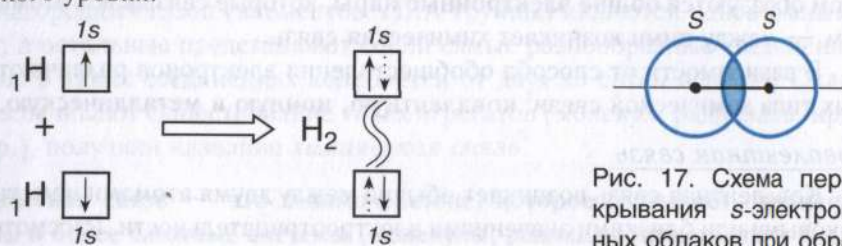


Рис. 17. Схема перекрывания s -электронных облаков при образовании ковалентной связи

Волнистая линия между двумя орбиталями $1s$ указывает на то, что каждый электрон как бы одновременно находится как на одной, так и на другой орбитали. В данном случае ковалентная связь образована в результате перекрывания двух s -орбиталей (или s -облаков) (рис. 17).

Подобным образом образуется ковалентная связь и между двумя атомами фтора в молекуле F_2 . Атом фтора имеет 7 электронов на внешнем электронном слое, один из них — неспаренный электрон. При сближении двух атомов фтора происходит **перекрывание** электронных облаков их неспаренных электронов, образуется **общая электронная пара** и внешний энергетический уровень каждого атома фтора **завершается** до октета (8 электронов):

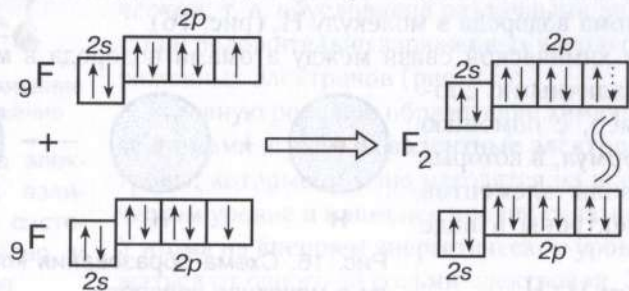


Рис. 18. Схема перекрывания p -электронных облаков при образовании ковалентной связи

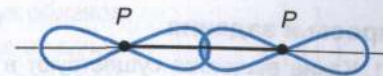
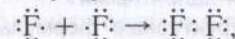
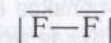


Схема образования молекулы фтора с помощью электронных формул:



а графическая формула молекулы:



В данном случае образование ковалентной связи произошло за счет перекрывания p -электронных облаков (рис. 18).

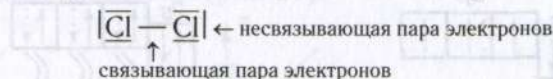
Одинарная связь

И в молекуле водорода, и в молекуле фтора атомы связаны электронной парой, образующей одну химическую связь, называемую **одинарной**. В обоих случаях перекрывание электронных облаков (как s -, так и p -) происходит вдоль линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Эту условную прямую называют **линией** (или **осью**) **связи**.

! Ковалентная связь, образованная за счет перекрывания атомных орбиталей вдоль линии связи, называется **σ -связью** (сигма-связью).

Пару электронов, образующих ковалентную связь, называют **связывающей** в отличие от электронных пар, которые не участвуют в образовании связей и, следовательно, являются **несвязывающими**. Такие пары часто также называют **неподеленными**, поскольку они принадлежат только одному атому.

У атомов водорода в молекуле H_2 нет несвязывающих пар, а в молекулах F_2 , Cl_2 , Br_2 или I_2 у каждого из атомов галогенов их по три:



✓ Причиной образования химической связи является стремление атомов к достижению более устойчивого состояния, что приводит к выделению энергии при образовании связей.

Природа сил химической связи — электростатическая, т. е. определяется различными видами взаимодействий электронов и ядер в системе связанных атомов.

Различают три основных типа химической связи — ковалентную, ионную и металлическую.

Ковалентная связь — это химическая связь, возникающая в результате образования общих электронных пар между двумя атомами.

Вопросы и задания

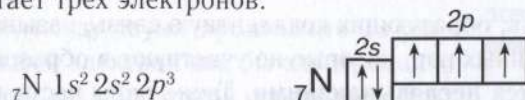
1. Какие вещества существуют в форме свободных атомов? Объясните причину такого явления.
2. Какие электроны называются валентными?
3. Напишите электронные и структурные формулы Cl_2 и I_2 . Покажите с помощью электронно-графических схем образование ковалентной связи в этих молекулах.
4. Нарисуйте схемы перекрывания p -облаков в молекулах Cl_2 и Br_2 с учетом закономерностей изменения размеров атомов. Какая молекула прочнее? Дайте объяснение.
5. Объясните различие между связывающими и несвязывающими парами электронов.
- 6*. Водород, полученный в результате реакции цинка с соляной кислотой, при $18,7^\circ\text{C}$ и $108,3\text{ кПа}$ занимает объем $3,425\text{ дм}^3$. Найдите массу прореагировавшего цинка.

§ 17. Кратные связи. Полярная и неполярная ковалентная связь

Два атома могут быть связаны между собой не только одной, но и несколькими ковалентными связями. В таком случае говорят о **кратности связи**, понимая под этим термином число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи.

Кратные связи

У атомов азота (элемента VA-группы) до завершения внешнего энергетического уровня не хватает трех электронов:



Поэтому при образовании молекулы N_2 атомы азота обобщают уже не одну, а три пары электронов:

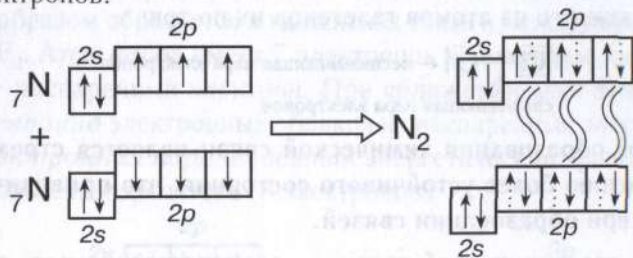
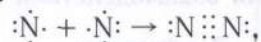


Схема образования молекулы азота:



а графическая формула молекулы:



Одна из ковалентных связей, образовавшаяся в результате перекрывания p -электронных облаков вдоль линии связи, представляет собой σ -связь. Две другие образуют-

ся за счет перекрывания вертикально направленных облаков p -электронов. Такое перекрывание происходит уже не вдоль линии, соединяющей центры атомов, а по обе стороны от нее. Образуется не одна, а две области перекрывания (рис. 19).

Такая ковалентная связь получила название π -связи.



π -Связь — это ковалентная связь, возникающая при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.

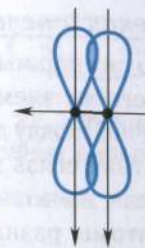
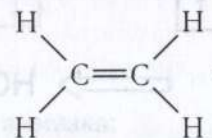


Рис. 19. Схема образования π -связи при перекрывании p -электронных облаков

Облака s -электронов не могут образовывать π -связи. В образовании π -связей могут участвовать только p - и d -облака. Возникновение π -связей происходит между двумя атомами только тогда, когда они уже связаны σ -связью.

Если ковалентная связь между двумя атомами образуется двумя общими электронными парами, то такая ковалентная связь называется **двойной** связью, и она обозначается двумя черточками. Например, в молекуле этена C_2H_4 атомы углерода соединены между собой двойной связью:



одна из которых — σ -связь, а вторая — π -связь.

Если в молекуле имеется **тройная** связь, как, например, в молекуле азота N_2 , то одна из них — σ -связь, а две другие — π -связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 20).

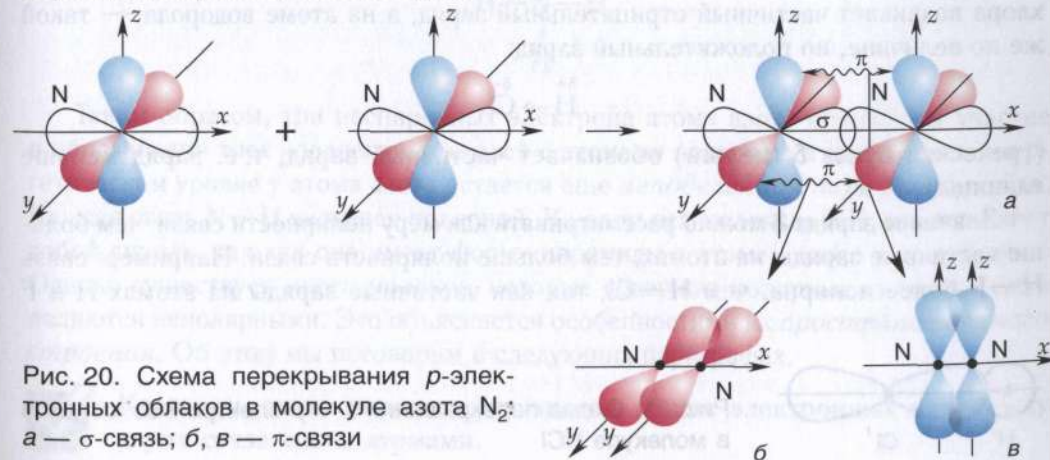


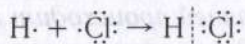
Рис. 20. Схема перекрывания p -электронных облаков в молекуле азота N_2 : а — σ -связь; б, в — π -связи

Полярная и неполярная ковалентная связь

До сих пор мы рассматривали ковалентную связь, образованную атомами одного и того же элемента. В этом случае общая пара электронов располагается симметрично между двумя атомами с одинаковой электроотрицательностью. Такая ковалентная связь называется **неполярной**.

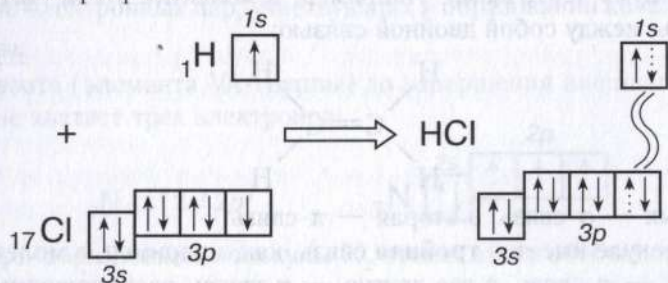
Если же взаимодействуют атомы с различными электроотрицательностями, т. е. атомы разных элементов, то общая электронная пара смещается к атому с большей электроотрицательностью. В таких случаях возникает **полярная ковалентная связь**.

Например, в молекуле хлороводорода HCl общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного элемента, каким является хлор:

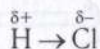


В данном случае перекрываются сферическое *s*-электронное облако атома водорода и гантелеобразное *p*-облако атома хлора (рис. 21).

Схема такого перекрывания:



В результате смещения общей электронной пары в молекуле HCl на атоме хлора возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме водорода — такой же по величине, но положительный заряд:



(греческая буква δ (дельта) обозначает частичный заряд, т. е. заряд меньше единицы).

Значение заряда δ можно рассматривать как меру полярности связи: чем больше частичные заряды на атомах, тем больше полярность связи. Например: связь H—F более полярна, чем H—Cl, так как частичные заряды на атомах H и F

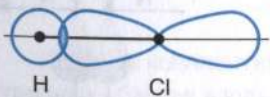


Рис. 21. Схема перекрывания *s*- и *p*-электронных облаков в молекуле HCl

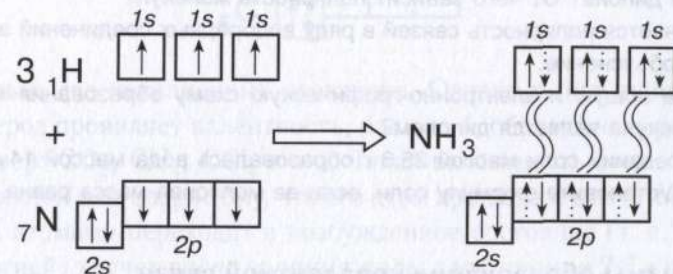
равны 0,43+ и 0,43— соответственно, а на атомах H и Cl — 0,18+ и 0,18—. Если молекула состоит из двух атомов, связанных между собой полярной связью, то она также называется **полярной**, т. е. представляет собой **диполь** (рис. 22).



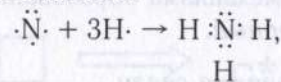
Рис. 22. Условное обозначение диполя

Чем больше разность электроотрицательностей связанных атомов, тем более полярна химическая связь между ними.

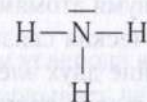
С помощью ковалентной связи образуются молекулы и более сложных веществ, состоящих из трех, четырех и более атомов. В качестве примера рассмотрим образование молекулы аммиака NH₃. Электронно-графическая схема взаимодействия трех атомов водорода и одного атома азота следующая:



Общая схема образования аммиака:



а графическая формула молекулы:



Таким образом, три неспаренных электрона атома азота принимают участие в образовании трех ковалентных связей с атомами водорода, а на внешнем энергетическом уровне у атома азота остается еще **неподеленная пара электронов**. Каждая связь N—H является полярной. В целом вся молекула NH₃ представляет собой диполь, так как она имеет форму пирамиды с атомом азота в ее вершине. Однако существует много молекул, которые содержат полярные связи, но сами являются неполярными. Это объясняется особенностями их **пространственного строения**. Об этом мы поговорим в следующих параграфах.



Кратность связи определяется числом общих электронных пар между двумя связанными атомами.

Ковалентная связь, при образовании которой области перекрывания электронных облаков находятся по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов, называется π -связью.

При соединении двух атомов с разными электроотрицательностями возникает ковалентная полярная связь.

Вопросы и задания

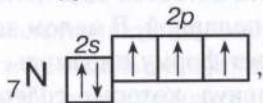
1. Что характеризует кратность связи? Приведите примеры молекул с кратными связями.
2. Сколько σ - и π -связей в молекулах C_2H_2 и C_2H_4 ?
3. Что такое диполь? От чего зависит полярность молекул?
4. Как изменяется полярность связей в ряду водородных соединений элементов VIIA-группы? Дайте объяснение.
5. Нарисуйте общую и электронно-графическую схему образования молекулы H_2O . Почему эта молекула является диполем?
- 6*. При нагревании соли массой 25,6 г образовалась вода массой 14,4 г и азот объемом 8,96 дм³. Установите формулу соли, если ее молярная масса равна 64 г/моль.

§ 18. Механизмы образования ковалентной связи

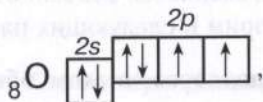
Различают два основных механизма образования ковалентной связи — обменный и донорно-акцепторный.

Обменный механизм образования связи

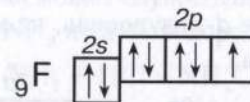
Ковалентная связь образуется двумя атомами с помощью двух электронов с антипараллельным спином, т. е. химическая связь находится (локализована) между двумя атомами. Так как нахождение двух электронов в поле действия двух ядер энергетически выгоднее, чем пребывание каждого электрона в поле своего ядра, то в образовании ковалентной связи принимают участие все одноэлектронные орбитали внешнего энергетического уровня. Например, атом азота имеет три неспаренных электрона на внешнем уровне:



атом кислорода — два:

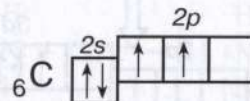


а атом фтора — один:

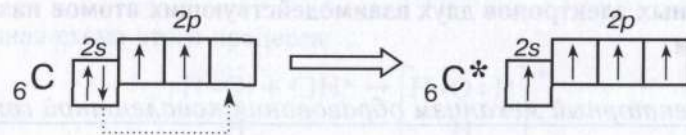


Поэтому эти атомы могут образовывать за счет таких электронов соответственно три, две и одну ковалентные связи.

Число неспаренных электронов может увеличиваться при переходе атома в возбужденное состояние. Например, на внешнем энергетическом уровне атома углерода

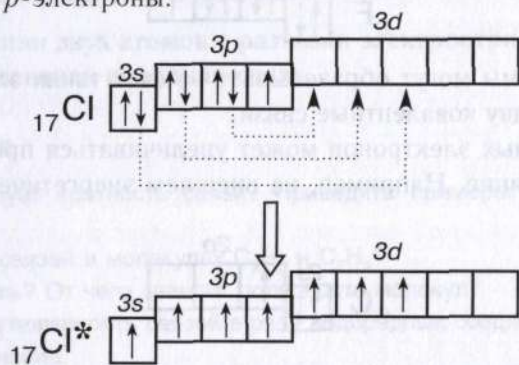


находится только два неспаренных электрона. Однако в большинстве своих соединений углерод проявляет валентность, равную 4, образуя четыре ковалентные связи, например: CO_2 , CH_4 , CCl_4 и т. д. Такая валентность атома углерода становится возможной благодаря тому, что его атом при образовании химических связей с другими атомами переходит в возбужденное состояние (т. е. в состояние с большей энергией) за счет *распаривания пары электронов $2s^2$* и перехода одного из них на подуровень $2p$:



В возбужденном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона, за счет которых он может образовывать четыре ковалентные связи с атомами других элементов. Распаривание электронов требует затраты энергии, но эта затрата с избытком компенсируется энергией, выделяющейся при образовании дополнительных связей. Распаривание, как правило, **происходит лишь в пределах данного энергетического уровня**, поскольку переход электронов на свободные орбитали другого уровня энергетически не выгоден. Поэтому в возбужденное состояние могут перейти атомы только тех элементов второго периода, у которых имеются свободные орбитали (бериллий, бор, углерод). У атомов азота, кислорода и фтора нет свободных орбиталей на втором энергетическом уровне, а переход электронов на третий уровень потребует слишком больших затрат энергии, которые не компенсируются выделением энергии при образовании дополнительных связей.

В то же время атомы элементов третьего и следующих периодов имеют на внешнем энергетическом уровне d -подуровень, на который при возбуждении могут переходить s - и p -электроны:



Благодаря этому атом хлора способен образовывать не одну, а несколько ковалентных связей, вплоть до семи, как, например, в оксиде Cl_2O_7 .

Таким образом, атомы при образовании ковалентных связей используют все свои неспаренные электроны, как находящиеся в основном состоянии, так и образовавшиеся при распаривании.



Механизм образования ковалентной связи за счет обобществления неспаренных электронов двух взаимодействующих атомов называется обменным.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Образование ковалентной связи возможно и при взаимодействии атомов, один из которых имеет пару *неподеленных* электронов ($A:$), а другой — свободную орбиталь ($\square B$). В этом случае атом A предоставляет атому B в общее пользование пару электронов, и она становится *связывающей* парой, образуя между этими атомами ковалентную связь:

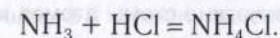


Атом, предоставляющий электронную пару для образования связи, называется **донором**, а участвующий в обобществлении пары за счет свободной орбитали, — **акцептором**. Такой механизм образования ковалентной связи получил название *донорно-акцепторного*.

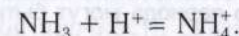


Механизм образования ковалентной связи за счет неподеленной пары электронов одного атома и свободной орбитали другого называется донорно-акцепторным.

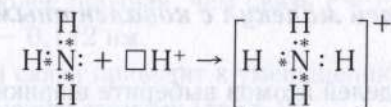
Примером такого механизма может служить образование **иона аммония** NH_4^+ при взаимодействии аммиака NH_3 и хлороводородной кислоты HCl в растворе:



Сокращенно ионное уравнение этой реакции:

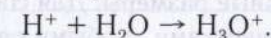


Составим электронную схему такого взаимодействия, обозначив точками электроны, принадлежащие атому азота, а звездочками — атомам водорода:

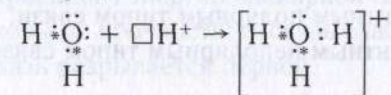


В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой. И хотя одна из этих связей образована по донорно-акцепторному механизму, она *не отличается* по своим характеристикам от остальных ковалентных связей, образованных по обменному механизму.

Донорно-акцепторный механизм позволяет объяснить существование иона **гидроксония** H_3O^+ , в виде которого находится в водных растворах ион водорода. Эта частица образуется в результате гидратации иона водорода:



Электронная схема этого процесса:



Обменным называется механизм образования ковалентной связи, при котором каждый атом предоставляет для формирования общей электронной пары один неспаренный электрон.

Механизм образования ковалентной связи за счет электронной пары одного атома и свободной орбитали другого называется донорно-акцепторным.

Вопросы и задания

- Опишите два основных механизма образования ковалентной связи. Что общего и какие различия между ними?
- Напишите электронные формулы и составьте электронно-графические схемы внешнего энергетического уровня для атомов 2-го и 3-го периодов в основном и возбужденном состоянии.

3*. Какой атом называется донором, а какой акцептором при взаимодействии молекул NH_3 и BF_3 с образованием соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$?

4. Составьте электронно-графические схемы атомов кремния, серы и брома в основном и возбужденном состоянии. Укажите число неспаренных электронов в каждом из рассмотренных случаев.

5*. Атомы каких элементов 2-го периода могут быть донорами и акцепторами электронных пар? Чем это определяется?

Лабораторный опыт 1 (*1)

Составление моделей молекул с ковалентным типом химической связи

1. Из полученных моделей атомов выберите шарики указанных цветов: 4 белых шарика — модели атомов водорода, 3 красных — атомов кислорода, 1 синий — атома азота, 1 зеленый — атома хлора, 1 серый — атома иода.

2. Из подготовленных шариков сконструируйте следующие молекулы: воды, хлороводорода, иодоводорода, аммиака, кислорода и азота. Обратите внимание, что первые четыре вещества имеют только одинарные связи, кислород — двойную, азот — тройную связь. (Если в школе нет готовых моделей, изготовьте их из разноцветного пластилина, попробуйте сделать шарики, разные по величине, учитывая, что атомы имеют различные размеры. Для соединения атомов в молекулы воспользуйтесь спичками, зубочистками, любыми палочками.)

3. Зарисуйте модели молекул в тетрадь в следующем порядке:

- а) вещества с ковалентным полярным типом связи;
- б) вещества с ковалентным неполярным типом связи.

* § 19. Свойства ковалентной связи

В § 17 вы уже познакомились с одной из характеристик ковалентной связи — *полярностью*. Полярность связи и всей молекулы в целом во многом определяет физические и химические свойства вещества, такие, как температуры кипения и плавления, растворимость и даже способность вступать в химические реакции с другими веществами.

Рассмотрим еще некоторые характеристики ковалентной связи.

Энергия и длина связи

Одной из важнейших характеристик химической связи является ее *прочность*. Прочность связей определяет реакционную способность вещества.

Мерой прочности связи является та энергия, которую необходимо затратить на ее разрыв. Эту характеристику называют *энергией связи*. В случае веществ

с двухатомными молекулами ее величину рассчитывают на 1 моль вещества. Так, у молекулы водорода H_2 энергия связи H—H равна 435 кДж/моль, у молекулы фтора F_2 — 159 кДж/моль, а у молекулы азота эта характеристика равна 943 кДж/моль. Чем меньше энергия связи, тем менее прочной является ковалентная связь, тем больше реакционная способность вещества.

Еще одной характеристикой прочности связи является *длина связи* — расстояние между ядрами химически связанных атомов. С увеличением радиусов атомов длина связи между ними увеличивается, а прочность — уменьшается. Ковалентная связь H—H более прочная, чем связь F—F , так как ее длина равна 0,074 нм, а связи F—F — 0,142 нм.

Увеличение кратности связи приводит к уменьшению межъядерного расстояния и упрочнению связи между атомами (табл. 9).

Таблица 9. Характеристика простых и кратных связей между атомами углерода

Тип связи	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
C—C	0,154	348
C=C	0,135	635
$\text{C}\equiv\text{C}$	0,120	830

Из таблицы 9 видно, что энергия двойной связи C=C (или тройной $\text{C}\equiv\text{C}$) меньше удвоенной (или утроенной) энергии одинарной связи C—C , следовательно, σ - и π -связи не одинаковы по прочности: π -связь слабее σ -связи, поэтому при химических реакциях π -связь разрывается первой.

Насыщаемость

Ковалентная связь характеризуется *насыщаемостью*. Это свойство состоит в том, что образование связывающей два атома электронной пары исключает ее участие в других химических взаимодействиях. Благодаря этому общее число ковалентных связей, которые способен образовывать тот или иной атом, ограничено. Оно определяется числом орбиталей атома, использование которых для образования химических связей энергетически выгодно. Так, элементы *второго периода*, у атомов которых внешний энергетический уровень состоит только из четырех орбиталей (одна s - и три p -типа), могут образовать не более четырех ковалентных связей. У атомов следующих периодов в образовании ковалентных связей могут принимать участие и d -орбитали как внешнего, так и предвнешнего энергетических уровней.

Поэтому ковалентные соединения имеют строго определенный состав.

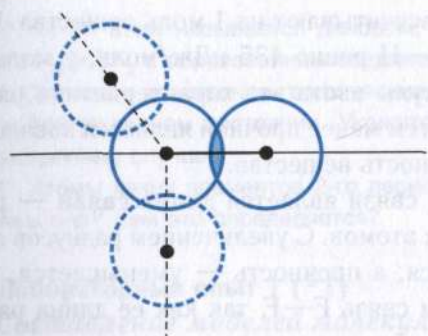


Рис. 23. Пространственная ориентация σ -связи, образованной за счет перекрывания s -облаков

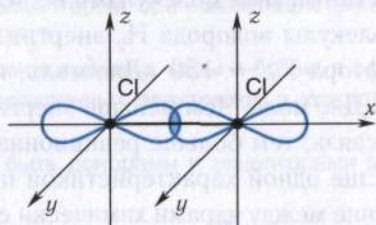


Рис. 24. Пространственная ориентация σ -связи, образованной за счет перекрывания p -облаков

Направленность ковалентной связи

Ковалентная связь между двумя атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Поскольку в образовании связей принимают участие электронные облака различной формы и ориентации в пространстве, то и ковалентные связи, образованные этими облаками, также характеризуются определенной **направленностью**.

Если ковалентная связь образуется путем перекрывания сферических s -электронных облаков, как, например, в молекуле H_2 , то она может располагаться в любом направлении (рис. 23) относительно центра данного атома.

А вот в молекуле Cl_2 , где ковалентная связь образована за счет перекрывания p -облаков, область перекрывания располагается только вдоль линии связи, определенной пространственной ориентацией p -облака (рис. 24).

Следовательно, **направленность ковалентных связей объясняется различным расположением электронных облаков в пространстве**.

✓ Основными характеристиками ковалентной связи являются ее длина, энергия, полярность, насыщаемость.

Ковалентные химические связи характеризуются определенной направленностью.

Вопросы и задания

- В какой из двух молекул длина связи больше: а) Cl_2 , Br_2 ; б) HF , HBr ; в) NH_3 , PH_3 ; г) CH_4 , CF_4 ?
- Атомы химических элементов VIA-группы образуют с водородом молекулы состава H_2X . Как изменяется при увеличении атомного номера элемента: а) полярность связи $H-X$ в этих молекулах; б) длина этой связи?

3. Каково максимальное число химических связей, которые могут образовать атомы элементов 2-го периода? Почему атом кислорода, у которого 6 электронов на внешнем энергетическом уровне, не способен образовать 6 ковалентных связей?

4. Чем объясняется высокая прочность связи между атомами в молекуле азота N_2 и значительно меньшая — в молекуле фосфора P_4 ?

5. Энергия связи между атомами в молекуле азота меньше утроенного значения энергии одинарной связи. На что это указывает?

6*. Сера в соединении со фтором проявляет высшую положительную степень окисления. Рассчитайте массу этого газообразного вещества объемом (н. у.) 2 дм^3 и его относительную плотность по водороду.

§ 20. Понятие о стереохимии. Атомные кристаллические решетки

Каждая молекула представляет собой систему взаимосвязанных атомов, расположенных определенным образом относительно друг друга. Следовательно, молекула характеризуется определенным **пространственным строением**, или, говоря иначе, **геометрией** (формой).

Вопросы строения молекул рассматривает один из разделов химии, который называется **стереохимией** (в буквальном переводе с греческого языка — *пространственная химия*).

Согласно стереохимическим представлениям, когда один атом образует несколько связей, они будут направлены под определенными углами друг к другу. Угол между связями (или **валентный угол**) — это угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов. Такие прямые, как вы уже знаете, называются **линиями связи** (рис. 25).

Например, в молекуле H_2O атом кислорода образует две σ -связи с атомами водорода за счет p -облаков внешнего энергетического уровня, ориентированных в атоме взаимно перпендикулярно (см. § 11). Следовательно, угол между двумя линиями связи $O-H$ должен быть близок к 90° (рис. 26).



Рис. 25. Линия связи и угол между связями

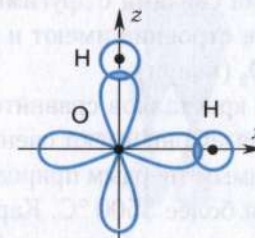


Рис. 26. Схема образования химических связей в молекуле воды

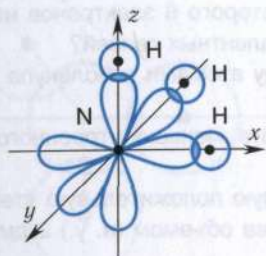


Рис. 27. Схема образования химических связей в молекуле аммиака

Аналогично в молекуле NH_3 углы между связями N—H , образованные тремя p -орбиталями атома азота, также должны быть близки к 90° (рис. 27), а вся молекула в целом должна иметь форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине.


Действительные значения углов между связями ($104,5^\circ$ в молекуле H_2O и 107° в молекуле NH_3) отличаются от ожидаемых. Увеличение валентных углов можно объяснить взаимным отталкиванием положительно заряженных атомов водорода. Например, уже в молекуле H_2S такое отталкивание слабее, чем в молекуле H_2O (так как радиус атома серы больше радиуса атома кислорода), и угол H—S—H ближе к 90° , чем угол H—O—H .

За счет ковалентной связи образуются не только молекулы. Некоторые простые и сложные вещества построены из атомов, связанных друг с другом ковалентными связями, и образуют протяженные кристаллические структуры — **атомные кристаллические решетки**.

Примерами таких веществ являются простые вещества — бор, алмаз, кремний. В кремнии (как и в кристалле алмаза) (рис. 28) каждый атом связан четырьмя ковалентными связями с другими атомами.

Подобное строение имеют и сложные вещества: карбид кремния SiC и оксид кремния SiO_2 (кварц).

Атомных кристаллов сравнительно немного. Благодаря высокой прочности ковалентных связей они имеют очень высокие температуры плавления, большую твердость. Так, самым твердым природным веществом является алмаз — его температура плавления более 3500°C . Карбид кремния SiC также является одним из самых твердых веществ с очень высокой температурой плавления — более 2700°C .

 **Сtereoхимия** — раздел химии, рассматривающий пространственное строение молекул или кристаллов.

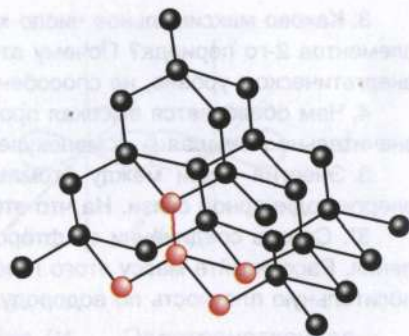


Рис. 28. Кристаллическая решетка кремния

Кристаллические структуры, построенные из атомов, связанных друг с другом ковалентными связями, называются атомными кристаллическими решетками.

Вопросы и задания

1. Дайте определение валентного угла и линии связи.
2. Чем вызвано отклонение углов между связями в молекулах NH_3 и H_2O от 90° ?
3. Дайте определение атомной кристаллической решетки. Какими свойствами характеризуются вещества с таким типом решетки?
- 4*. При обработке раствором гидроксида натрия смеси алюминия и его оксида общей массой 3,90 г выделился газ объемом (н. у.) 840 см^3 . Определите массовые доли веществ в смеси.
- 5*. Объем смеси CO и O_2 (н. у.) равен 200 см^3 . После сгорания всего CO и приведения газовой смеси к н. у. ее объем уменьшился до 150 см^3 . Как изменится объем газовой смеси после пропускания ее через раствор щелочи массой 50 г с массовой долей NaOH 2 %?

*§ 21. Гибридизация атомных орбиталей

Вы уже знаете, что в образовании ковалентных связей принимают участие как s -, так и p -электроны, орбитали которых имеют разную форму и направленность в пространстве. Вместе с тем связи, которые образуются при их участии, оказываются равноценными и расположенными симметрично.

В рамках электронной теории химической связи эти факты объясняются на основе **концепции гибридизации атомных валентных орбиталей**. Согласно данной концепции в образовании ковалентных связей участвуют не «чистые», а так называемые **гибридные, усредненные по форме и размерам** (а следовательно, и по энергии) орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных орбиталей. Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве (рис. 29), что обеспечивает их более полное перекрывание с орбиталями соседних атомов при образовании связей. Гибридные орбитали, вследствие особой симметрии, в образовании π -связей участия не принимают, так как не могут обеспечить перекрывание между собой в двух областях пространства по обе стороны от линии связи (рис. 30).



Рис. 29. Гибридная орбиталь

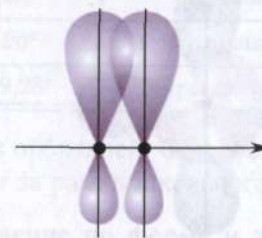
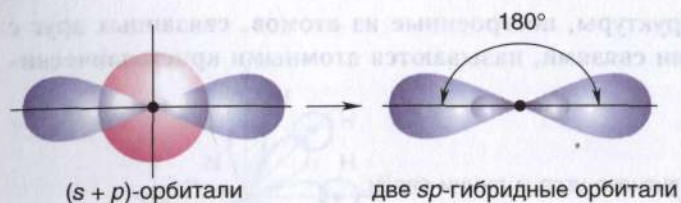


Рис. 30. Невозможность образования π -связей с помощью гибридных орбиталей

Рис. 31. sp -Гибридизация атомных орбиталей

Условия устойчивой гибридизации:

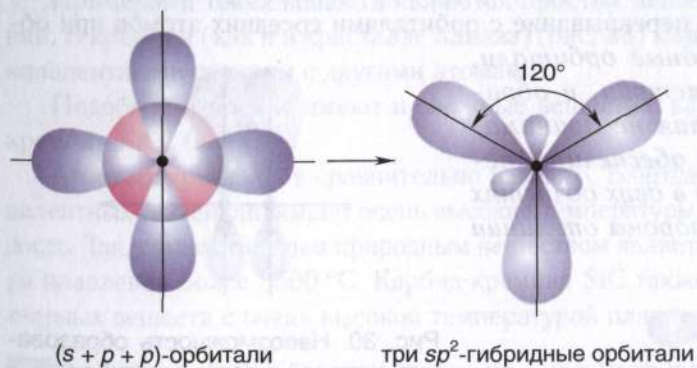
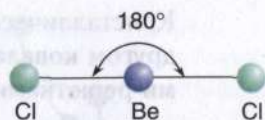
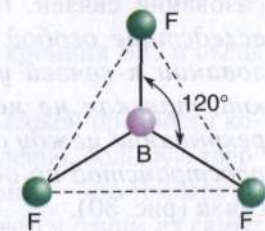
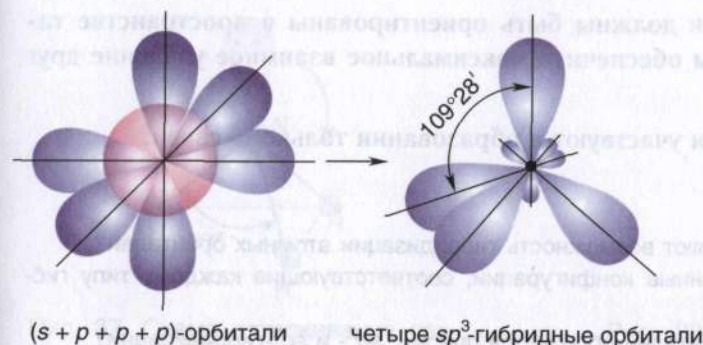
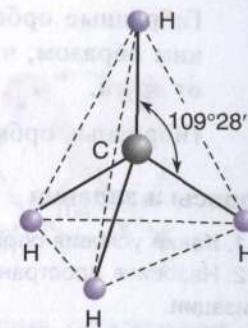
1) в гибридизации могут участвовать орбитали с близкими значениями энергий, т. е. s - и p -орбитали внешнего энергетического уровня и d -орбитали внешнего или предвнешнего уровня;

2) гибридная атомная орбиталь должна более полно перекрываться с орбиталями другого атома при образовании связей;

3) в гибридизации участвуют орбитали с достаточно высокой электронной плотностью, которыми в большинстве случаев являются орбитали элементов начальных периодов;

4) гибридные орбитали должны быть ориентированы в пространстве таким образом, чтобы обеспечить максимальное взаимное удаление друг от друга. В этом случае энергия их отталкивания (и, следовательно, энергия всей системы) минимальна.

Ориентация гибридных орбиталей определяет геометрическую структуру молекулы и молекулярных ионов. Так, при комбинации одной s - и одной p -орбитали возникают две sp -гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (рис. 31). Соответственно связи, образованные с участием электронов этих орбиталей, также располагаются под углом 180° . Например, у атома бериллия

Рис. 33. sp^2 -Гибридизация атомных орбиталейРис. 32. Пространственное строение молекулы BeCl_2 Рис. 34. Пространственное строение молекулы BF_3 Рис. 35. sp^3 -Гибридизация атомных орбиталейРис. 36. Пространственное строение молекулы CH_4

sp -гибридизация орбиталей проявляется в молекуле BeCl_2 , которая вследствие этого имеет линейную форму (рис. 32).

Комбинация трех орбиталей (одной s - и двух p -типа) приводит к образованию трех sp^2 -гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости под углом 120° (рис. 33) (например, в молекуле BF_3) (рис. 34).

Комбинация четырех орбиталей (одной s - и трех p -типа) приводит к sp^3 -гибридизации, при которой четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т. е. под углом $109^\circ 28'$ (рис. 35) (атом углерода в молекуле CH_4) (рис. 36).

Основные характеристики указанных типов гибридизации приведены в таблице 10.

Таблица 10. Основные характеристики разных типов гибридизации

Исходные орбитали	Число гибридных орбиталей	Тип гибридизации	Валентный угол	Пространственная конфигурация
$s + p$	2	sp	180°	Линейная
$s + 2p$	3	sp^2	120°	Треугольная
$s + 3p$	4	sp^3	$109,28^\circ$	Тетраэдрическая

Существуют и другие типы гибридизации атомных орбиталей. Они достаточно доступны для понимания, но их рассмотрение выходит за рамки школьного курса.



Гибридизация атомных орбиталей — усреднение по форме и энергии электронных облаков, соответствующих разным орбиталям.

В гибридизации могут участвовать орбитали с близкими значениями энергии.

Гибридные орбитали должны быть ориентированы в пространстве таким образом, чтобы обеспечить максимальное взаимное удаление друг от друга.

Гибридные орбитали участвуют в образовании только σ -связи.

Вопросы и задания

1. Какие условия определяют возможность гибридизации атомных орбиталей?
2. Назовите пространственные конфигурации, соответствующие каждому типу гибридизации.
3. Сколько гибридных орбиталей образуется при sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации?
4. Определите тип гибридизации атомных орбиталей в атомах углерода в молекулах C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 . Какова пространственная конфигурация каждой молекулы?
5. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центральных атомов в следующих парах: а) CO_2 и SO_2 ; б) BCl_3 и PCl_3 . Отличаются ли пространственные конфигурации молекул в каждой паре?

* § 22. Пространственное строение молекул

Пространственное строение молекул или молекулярных ионов зависит от типа гибридизации и взаимного расположения в пространстве гибридизованных орбиталей центральных атомов.

В реальных молекулярных структурах углы между связями часто отличаются от углов, соответствующих типу гибридизации.

В чем причина таких отклонений?

Прежде чем ответить на этот вопрос, выделим несколько положений, на которых основываются подходы к рассмотрению геометрии молекул.

Линия связи (или ось связи) — это прежде всего область перекрывания электронных облаков при образовании σ -связей. Поскольку π -связи располагаются в тех же областях межъядерного пространства, что и σ -связи, и влияют только на длину и прочность связи между двумя атомами, **геометрическая конфигурация молекул определяется в основном пространственной направленностью σ -связей.**

σ -Связи (поделенные пары электронов) так же, как и неподеленные пары, представляют собой области повышенной электронной плотности, т. е. отрицательного заряда. Устойчивому состоянию молекулы соответствует такое пространственное расположение электронных облаков валентного слоя, при котором их взаимное отталкивание минимально. Поэтому такие электронные пары стремятся максимально оттолкнуться друг от друга, располагаясь в пространстве под возможно большим углом.

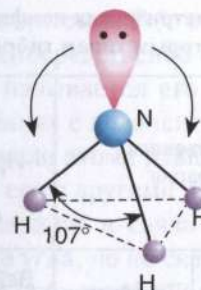


Рис. 37. Схема отталкивания связывающих и несвязывающих орбиталей в молекуле аммиака

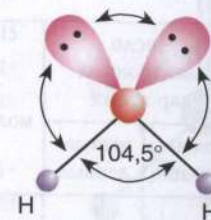
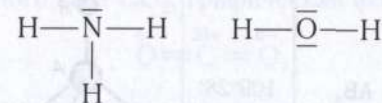


Рис. 38. Схема отталкивания связывающих и несвязывающих орбиталей в молекуле воды

Основными причинами отклонений углов связей от углов, соответствующих типу гибридизации, являются следующие.

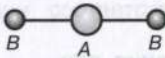
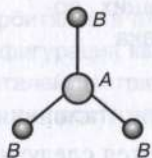
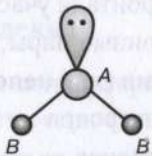
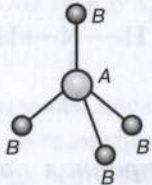
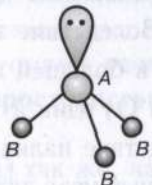
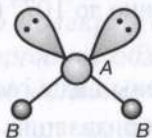
1. Не все гибридные орбитали участвуют в образовании связей, часть из них — **несвязывающие**. Электронные пары, находящиеся на этих орбиталях, также называются **несвязывающими** (или **неподеленными**). Например, у атома азота в молекуле NH_3 одна пара электронов — несвязывающая, а в молекуле H_2O у атома кислорода две пары электронов являются несвязывающими:



Связывающая электронная пара локализована между двумя атомами и поэтому занимает меньше пространства, чем электронное облако несвязывающей пары. Вследствие этого отталкивающее действие несвязывающей пары проявляется в большей мере, чем связывающей. В молекулах воды и аммиака у атомов (N и O) один и тот же тип гибридизации атомных орбиталей — sp^3 . Однако вследствие наличия одной (у азота) и двух (у кислорода) несвязывающих пар идеальный угол для этого типа гибридизации, равный $109^\circ 28'$, уменьшается соответственно до 107° (угол $H-N-H$) и $104,5^\circ$ (угол $H-O-H$) (рис. 37, 38).

В таблице 11 приведены виды геометрических конфигураций, соответствующих некоторым типам гибридизации орбиталей центрального атома А, с учетом влияния несвязывающих электронных пар.

Таблица 11. Виды геометрических конфигураций, соответствующих некоторым типам гибридизации

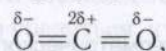
Тип гибри- дизации	Число электронных пар атома		Тип молекулы	Валент- ный угол	Пространственная конфигурация		Примеры
	связи- вающие	неподе- ленные					
sp	2	0	AB_2	180°		Линейная	BeF_2, CO_2, N_2O, HCN
sp^2	3	0	AB_3	120°		Треуголь- ная	$AlF_3, BCl_3, CO_3^{2-}, NO_3^-$
	2	1	$:AB_2$	$<120^\circ$		Угловая	NOF, SO_2, NO_2^-
sp^3	4	0	AB_4	$109^\circ 28'$		Тетраэдри- ческая	$CH_4, CCl_4, NH_4^+, SO_4^{2-}, POCl_3$
	3	1	$:AB_3$	$<109^\circ 28'$		Тригональ- но-пирами- дальная	PCl_3, NH_3, SO_3^{2-}
	2	2	$\ddot{A}B_2$	$<109^\circ 28'$		Угловая	OF_2, ClO_2^-, H_2O

Число атомов В (в общем случае и число групп атомов), непосредственно связанных с центральным атомом А, называется его **координационным числом**. В соединениях с ковалентным типом связей координационное число атома равно числу σ -связей, которые связывают его с другими атомами.

2. Наличие π -связи влияет только на величину валентного угла, но не сказывается на типе гибридизации атомных орбиталей и, следовательно, на геометрии молекулы. Только углы между σ -связями фиксируют пространственное расположение атомов относительно друг друга.

Предполагается, что электронные пары кратной связи занимают ту же область пространства, что и электронная пара простой связи. Суммарное электронное облако кратной связи (двойной или тройной) занимает больший объем пространства, чем одинарной, и поэтому обладает большим отталкивающим действием. Например, в молекуле COF_2 , имеющей плоскостное строение (sp^2 -гибридизация атома углерода), углы связи $F-C-O$ больше угла связи $F-C-F$, так как связь $C=O$ является *двойной* и обладает большим отталкивающим действием, чем одинарная связь $C-F$ (рис. 39).

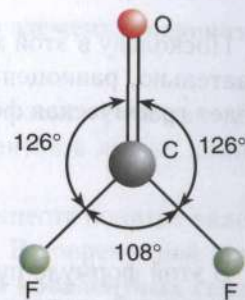
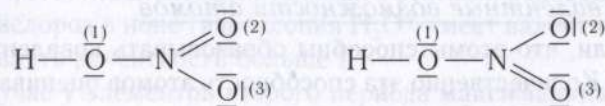
В молекуле углекислого газа CO_2 , графическая формула которого



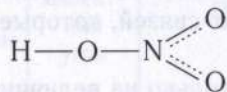
две ковалентные связи одинарные, т. е. являются σ -связями, а две другие — π -связями. π -Связи не влияют на геометрию молекулы, поэтому пространственная структура CO_2 определяется только двумя σ -связями — молекула имеет линейное строение, так как тип гибридизации центрального атома sp .

Многоцентровые связи

Строение многих молекул нельзя изобразить только одной графической формулой с точной локализацией кратной связи, поскольку истинные свойства молекулы оказываются промежуточными между теми, которые отражаются в каждой отдельной схеме. Например, строение молекулы HNO_3 можно изобразить двумя равнозначными графическими формулами:


Рис. 39. Пространственное строение молекулы COF_2

Поскольку в этой молекуле оба атома кислорода (O и O) равноценны (и, следовательно, равноценны обе их связи с азотом), строение молекулы лучше передает графическая формула с *делокализованной* π -связью:



В этой формуле пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар в равной степени распределена между одной и другой связями $\text{N}-\text{O}$. Другими словами, эта электронная пара принадлежит не двум, а трем атомам и, следовательно, образованная ею связь является *трехцентровой*.

Примерами структур с *многоцентровыми* (делокализованными) π -связями могут служить такие, как C_6H_6 , CO_3^{2-} , и др.

 **Геометрия любой молекулы определяется в основном пространственной направленностью σ -связей, т. е. углами между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов.**

На пространственное строение молекул оказывают влияние и несвязывающие (неподеленные) пары электронов, уменьшающие углы связей между σ -связями.

Вопросы и задания

1. Укажите условия устойчивого геометрического состояния молекулы.
2. Составьте схему образования иона аммония. Какую геометрическую форму он имеет? Укажите величину углов между связями.
3. Опишите пространственную структуру молекул: а) HCl ; б) H_2S ; в) PH_3 ; г) SiH_4 ; д) HNO_3 ; е) H_2SO_4 ; ж) H_2CO_3 .
4. Какова пространственная структура иона гидроксония?
5. Определите тип гибридизации орбиталей атома N в молекуле NO_2 . Какова пространственная структура молекулы?
6. Укажите координационное число центральных атомов в молекулах: HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 .

§ 23. Валентность и степень окисления

Валентность и валентные возможности атомов

Мы установили, что атомы способны образовывать ковалентные связи различным образом. Количественно эта способность атомов оценивается с помощью характеристики, называемой *валентностью*.



Валентность — мера способности атомов данного элемента соединяться с другими атомами.

Такое толкование валентности является общим, или стехиометрическим. Оно обосновывает количественные соотношения атомов элементов в любых химических соединениях.

С развитием электронных представлений о строении веществ понятие валентности приобрело определенное физическое обоснование. В современной химии **валентность химического элемента определяется числом ковалентных связей, которыми данный атом связан с другими атомами.**

Ковалентные связи могут быть образованы как с помощью одноэлектронной орбитали атома, так и с помощью неподеленной пары электронов (если атом — донор) или свободной орбитали (если атом — акцептор). Следовательно, можно сказать, что **валентность химического элемента также равна числу электронных орбиталей, которые данный атом использует для образования ковалентных связей.**

Таким образом, валентность химического элемента определяется как числом ковалентных связей, которыми его атом связан с другими атомами, так и числом орбиталей, используемых этим атомом для образования связей.

Зная электронное строение атома того или иного элемента, можно определить его валентные возможности. Так, атом водорода всегда проявляет валентность, равную единице, поскольку у него всего одна орбиталь.

Анализируя строение простых и сложных веществ, образованных атомами элементов второго периода, нетрудно убедиться, что большинство этих элементов могут проявлять **переменную валентность**. Например, в молекулах простых веществ N_2 , O_2 , F_2 атом азота имеет валентность, равную трем, кислорода — двум, а фтора — единице согласно графическим формулам этих молекул:



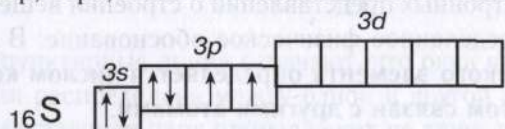
Простые вещества бора и углерода являются немолекулярными соединениями, однако атомы этих элементов связаны в кристаллах ковалентными связями: бор — *три*, а углерод — *четыре*. Поэтому их валентности равны соответственно III и IV.

В то же время в соединениях с атомами других элементов кислород, азот и фтор способны проявлять и другие валентности. Например, в молекулярном ионе NH_4^+ азот связан четырьмя ковалентными связями с атомами водорода, поэтому его валентность IV. Кислород в ионе гидроксония H_3O^+ имеет валентность III, фтор также может проявлять валентность больше I.

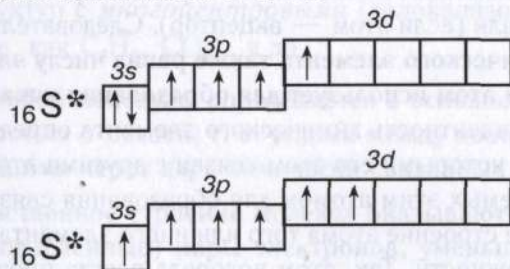
В любом случае у элементов второго периода **максимальная валентность** не может быть больше четырех, так как на внешнем электронном слое у атомов этих

элементов всего четыре орбитали, и, следовательно, атомы максимально могут образовывать только четыре ковалентные связи.

У атомов элементов третьего периода в связи с появлением d -подуровня валентные возможности увеличиваются, так как в результате распаривания $3p$ - и $3s$ -электронов может образоваться от четырех до семи (у хлора) неспаренных электронов. Например, сера, помимо валентности II в основном состоянии:



может проявлять также валентности IV и VI:



Такое распаривание электронов проявляется обычно под действием атома более электроотрицательного элемента, например фтора, кислорода, поэтому свои высшие валентности атомы проявляют обычно в соединениях с кислородом и фтором.

Таким образом, валентность является численной характеристикой способности атомов данного элемента образовывать ковалентные связи и поэтому может относиться только к соединениям с таким типом связи.

Степень окисления

Более универсальной характеристикой состояния атома в химическом соединении является *степень окисления*.



Степень окисления — это условный заряд атома в химическом соединении, если предположить, что оно состоит из ионов.

При определении степени окисления атомов предполагают, что все связывающие электронные пары перешли к более электроотрицательному атому. На самом деле такого полного смещения не происходит даже при взаимодействии элементов с большой разницей в электроотрицательностях.

Однако условно считают такое смещение электронных пар полным *независимо от реальной степени смещения*.

Численное значение этой характеристики выражается в единицах заряда электрона и может иметь положительное, отрицательное и нулевое значения.

Количественно степень окисления определяется числом валентных электронов, смещенных от атома данного элемента в химическом соединении (положительная степень окисления) или к нему (отрицательная степень окисления).

В основу расчета степени окисления атомов в соединениях положен принцип, согласно которому алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении равна нулю, а в сложном ионе (типа NH_4^+ , SO_4^{2-} и т. п.) — заряду иона.

При расчетах надо знать несколько основных положений.

1. **Металлы** во всех сложных соединениях имеют только *положительные степени окисления*.

2. **Неметаллы** могут проявлять как *положительные*, так и *отрицательные степени окисления*.

3. **Элементы, проявляющие постоянную степень окисления:**

а) щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) — +1;

б) металлы второй группы (A и B) — +2;

в) алюминий — +3;

г) фтор — -1.

Кислород практически во всех своих соединениях проявляет степень окисления -2, исключая его фторид OF_2 и пероксид H_2O_2 .

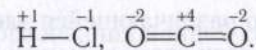
4. **Высшая положительная степень окисления**, как правило, равна номеру группы периодической системы.

5. **Низшая отрицательная степень окисления** обычно равна разности:

№ группы — 8.

Для большинства элементов характерно проявление переменных степеней окисления в зависимости от атомов, с которыми они связаны, и типа соединения, в котором они находятся. Например, атом азота может проявлять самые разнообразные степени окисления от -3 в молекуле аммиака NH_3 до +5 в молекуле азотной кислоты HNO_3 .

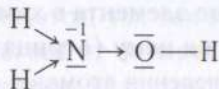
Степень окисления не следует отождествлять с валентностью элемента, хотя их численные значения часто совпадают:



В пероксиде $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ валентность кислорода равна двум, а степень окисления -1, в ионе H_3O^+ его валентность III, а степень окисления -2.

Очень часто степень окисления элемента определяется как алгебраическая сумма степеней окисления по всем связям с другими элементами. Например, в

молекуле гидроксиламина NH_2OH общая степень окисления азота равна -1 , так как по двум связям с водородом азот проявляет суммарную степень окисления -2 , а по связи с атомом кислорода $+1$:



Степень окисления характеризует состояние атомов элемента в сложном веществе независимо от типов связей его атомов. Особенно важна эта характеристика при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.



Валентность химического элемента определяется числом ковалентных связей, которыми его атом связан с другими атомами, или, что то же самое, числом орбиталей, используемых данным атомом для образования связей.

Степень окисления — это условный заряд атома в химическом соединении, вычисленный из предположения, что оно состоит из ионов.

Вопросы и задания

1. Сколько ковалентных связей теоретически может образовать атом бериллия?
2. Какие элементы имеют постоянную степень окисления в сложных веществах? Почему?
3. Определите валентность и степень окисления атомов в молекулах: CH_4 , NH_3 , Br_2 , CH_3OH , H_2SO_4 .
4. Определите степень окисления и валентность атомов фосфора в: а) PH_3 ; б) P_2O_3 ; в) HPO_3 ; г) H_3PO_4 .
- 5*. Какой тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома осуществляется при образовании CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_3^- , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} ? Укажите валентность и степень окисления центральных атомов.
- 6*. Определите валентность и степень окисления атомов углерода в молекулах COCl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO . Изобразите электронные и структурные формулы этих молекул.

§ 24. Ионная связь. Металлическая связь

Ковалентная химическая связь обычно возникает между атомами неметаллов с одинаковой или не очень сильно различающейся электроотрицательностью. Если различие в электроотрицательности атомов, между которыми образуется химическая связь, велико ($\Delta\chi$ превышает 1,7), то общая электронная пара практически полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью. В результате этого образуются частицы, имеющие заряды — положительно и отрицательно заряженные ионы с устойчивой электронной конфигурацией атомов ближайше-

го благородного газа. Противоположно заряженные ионы прочно удерживаются силами электростатического притяжения — между ними возникает химическая связь, которая называется *ионной*.

Ионная связь

Ионная связь, как правило, возникает между атомами типичных металлов и типичных неметаллов. Характерным свойством атомов металлов является то, что они легко отдают свои валентные электроны, тогда как атомы неметаллов способны легко их присоединять.

Рассмотрим возникновение ионной химической связи, например, между атомами натрия и атомами хлора в хлориде натрия NaCl .

Отрыв электрона от атома натрия приводит к образованию положительно заряженного иона — катиона натрия Na^+ (рис. 40).

Присоединение электрона к атому хлора приводит к образованию отрицательно заряженного иона — аниона хлора Cl^- (рис. 41).

Рис. 40. Образование катиона натрия Na^+

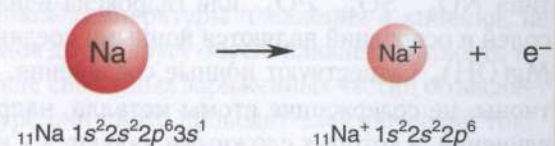
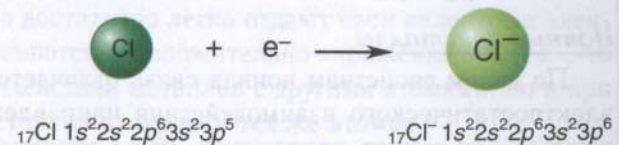


Рис. 41. Образование аниона хлора Cl^-

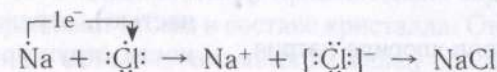


Между образовавшимися ионами Na^+ и Cl^- , имеющими противоположный заряд, возникает электростатическое притяжение, в результате которого образуется соединение — хлорид натрия с ионным типом химической связи.



Химическая связь, которая осуществляется за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, называется ионной связью.

Таким образом, процесс образования ионной связи сводится к переходу электронов от атомов натрия к атомам хлора с образованием противоположно заряженных ионов, имеющих завершённые электронные конфигурации внешних слоев:



Экспериментально установлено, что в действительности электроны не отрываются полностью от атома металла, а лишь смещаются в сторону атома хлора. Это смещение тем значительней, чем больше разность электроотрицательностей атомов, между которыми образуется ионная связь. Однако даже в случае фторида цезия CsF, в котором разность электроотрицательностей превышает 3,0, заряд атома цезия не равен $1+$. Это означает, что электрон атома цезия не полностью переходит к атому фтора. В случае других соединений, для которых разность электроотрицательностей не так велика, смещение электрона еще меньше, и поэтому следует говорить об ионной химической связи с определенной долей ковалентной.

Соединения, в которых вклад ионной связи значителен, принято называть *ионными*. Большинство бинарных соединений, содержащих атомы металлов, являются ионными, т. е. в них химическая связь в значительной степени ионная. К числу таких соединений относятся галогениды, оксиды, сульфиды, нитриды и др.

Ионная связь возникает не только между простыми катионами и простыми анионами типа F^- , Cl^- , S^{2-} , но и между простыми катионами и сложными анионами типа NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} или гидроксид-ионами OH^- . Подавляющее большинство солей и оснований являются ионными соединениями, например Na_2SO_4 , $Cu(NO_3)_2$, $Mg(OH)_2$. Существуют ионные соединения, в состав которых входят сложные катионы, не содержащие атомы металла, например ион аммония NH_4^+ , а также соединения, в которых сложными являются и катион, и анион, например сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$.

Ионные кристаллы

По своим свойствам ионная связь отличается от ковалентной. Так как силы электростатического взаимодействия направлены от иона во все стороны, то каждый ион может притягивать ионы противоположного знака в любом направлении. Поэтому ионное соединение представляет собой гигантскую ассоциацию ионов противоположных знаков, расположенных в определенном порядке, в форме **ионного кристалла**. Кристаллы ионных соединений состоят из катионов и анионов, которые определенным образом располагаются в пространстве благодаря равновесию сил притяжения и отталкивания. На рисунке 42 представлено строение кристалла хлорида натрия NaCl, состоящего из катионов натрия Na^+ и анионов хлора Cl^- . Каждый катион натрия окружен шестью анионами хлора, а каждый анион хлора — шестью катионами натрия.

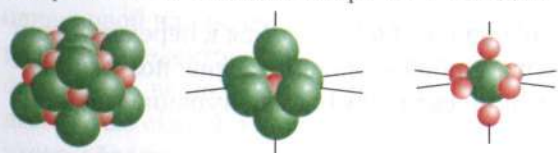
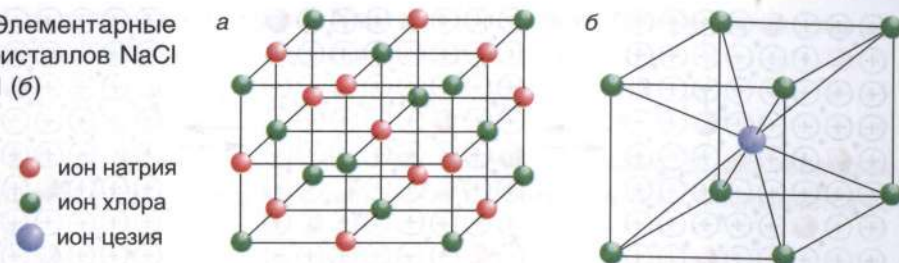


Рис. 42. Ионный кристалл хлорида натрия

Наименьшей структурной единицей кристалла (т. е. наименьшей частью), отражающей все особенности структуры его кристалличе-

Рис. 43. Элементарные ячейки кристаллов NaCl (а) и CsCl (б)



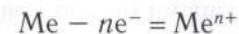
ской решетки, является **элементарная ячейка**. Строение элементарной ячейки зависит от соотношения размеров катиона и аниона. На рисунке 43 приведено строение элементарных ячеек хлорида натрия NaCl и хлорида цезия CsCl. Существуют и другие типы элементарных ячеек.

Если частицы в веществе связаны ионной связью, то оно относится к веществам с молекулярным строением. В твердом агрегатном состоянии такие вещества представляют собой ионные кристаллы. Так как ионная связь является прочной, то ионные кристаллы имеют обычно высокие температуры плавления и кипения, не имеют запаха. Сильное притяжение ионов друг к другу обуславливает хрупкость таких веществ при разрушении, а отсутствие свободных заряженных частиц объясняет тот факт, что при комнатной температуре они плохо проводят электрический ток.

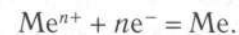
Металлическая связь. Металлические кристаллы

Атомы большинства металлов достаточно легко отдают свои валентные электроны, в результате чего превращаются в положительно заряженные ионы. Это происходит не только при взаимодействии металлов с другими атомами, но и при образовании металлических кристаллов из одних и тех же атомов.

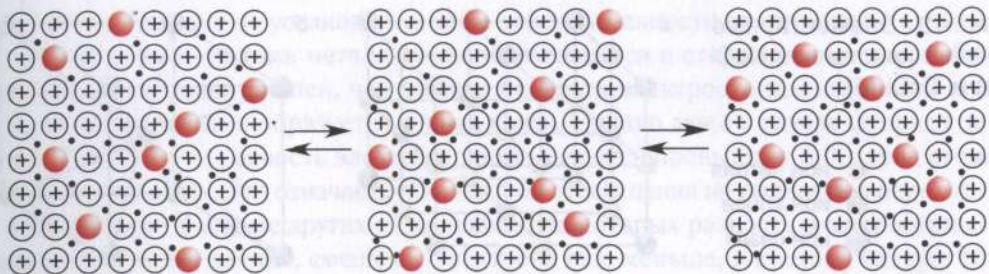
В кристалле металла непрерывно протекают два противоположных процесса — образование ионов металла из нейтральных атомов в результате отрыва от них валентных электронов:



и присоединение валентных электронов к ионам металла с образованием нейтральных атомов:



В узлах кристаллической решетки металлов попеременно находятся как нейтральные атомы, так и положительно заряженные катионы металла (рис. 44). Образуясь при этом электроны свободно перемещаются внутри кристалла и компенсируют взаимное отталкивание между положительно заряженными катионами металла, а также удерживают атомы в составе кристалла. Они становятся **общими** для всех атомов и ионов металла, *связывая* их между собой.



- ⊕ катион металла
- атом металла
- электрон

Рис. 44. Схема кристаллической решетки металла



Химическая связь между атомами в металлическом кристалле посредством обобществления валентных электронов называется металлической связью.

Металлическая связь не имеет направленности в пространстве. Эта химическая связь является *коллективной*, как и ионная, в ней принимают участие все атомы кристалла металла.

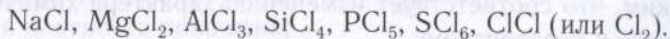
Металлическая связь сходна с ковалентной связью тем, что при ее образовании так же, как и при образовании ковалентной связи, электроны обобществляются. Однако в случае металлической связи эти электроны связывают все атомы металлического кристалла, тогда как в ковалентном соединении связываются лишь находящиеся рядом атомы.

Взаимосвязь различных типов химической связи

Вы познакомились с тремя типами химической связи и соответствующими веществами, которые мы характеризовали как вещества с ковалентным (O_2 , N_2 , Cl_2), ионным (LiF , $NaCl$) и металлическим типом связи (металлы). В реальности в большинстве неорганических веществ взаимодействие между различными атомами носит более сложный характер, являясь как бы комбинацией различных типов связи. Это особенно характерно проявляется в ряду простых и сложных бинарных веществ элементов III периода, который Д. И. Менделеев назвал «типическим».

В углах представленного *треугольника химических связей* (рис. 45) расположены вещества, являющиеся наиболее характерными представителями каждого типа связи: $NaCl$ — соединений ионного типа, Cl_2 — ковалентного, а

Na — металлического. В ряду от $NaCl$ до Cl_2 находятся бинарные вещества общей формулы $ЭCl$, где $Э$ — элемент третьего периода:



Как вам уже известно, в периодах от щелочного металла до галогена электроотрицательность последовательно растет и, соответственно, уменьшается величина $\Delta\chi$:

$$\Delta\chi = \chi_{Cl} - \chi_{Э},$$

где χ_{Cl} и $\chi_{Э}$ — значения электроотрицательностей хлора и элемента $Э$. Например, $\Delta\chi_{Cl-Na} = 1,82$, $\Delta\chi_{Cl-Mg} = 1,60$, $\Delta\chi_{Cl-Al} = 1,36$, $\Delta\chi_{Cl-Si} = 1,09$ и т. д. Это свидетельствует об уменьшении полярности связи $Э-Cl$, т. е. об уменьшении доли ионной связи и увеличении доли ковалентной составляющей. Другими словами, мы можем заключить, что в ряду однотипных соединений между $NaCl$ и Cl_2 располагаются соединения со смешанным типом химической связи, при этом ковалентная составляющая постоянно увеличивается.

Подобные закономерности наблюдаются и в двух других рядах веществ. В ряду от Na до $NaCl$ располагаются соединения условной формулы $NaЭ$, где $Э$ — элемент третьего периода. Характер химической связи в этих веществах последовательно изменяется от металлического до ионного.

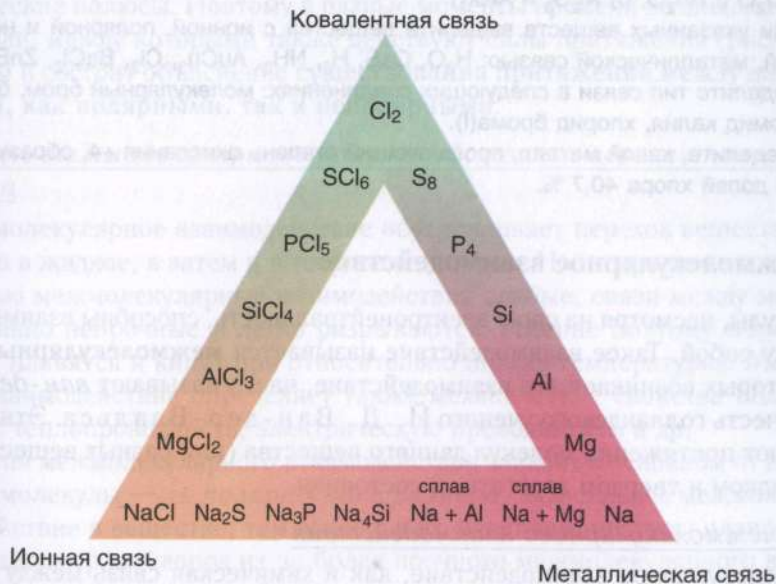


Рис. 45. Схема взаимосвязи различных типов химической связи

В ряду от Na до Cl_2 располагаются простые вещества третьего периода. Свойства этих веществ последовательно изменяются от металлических к неметаллическим, что соответствует изменению характера химической связи от металлического к ковалентному.

Таким образом, мы можем заключить, что *однозначное* определение типа химической связи в большинстве неорганических соединений невозможно. В реальности химическая связь между разнородными атомами носит смешанный характер с той или иной долей ковалентной, ионной или металлической составляющей.



Ионная связь осуществляется за счет электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами.

Химическая связь между атомами в металлическом кристалле посредством обобществления электронов называется **металлической связью**.

Вопросы и задания

1. Изобразите схемы образования ионной связи в следующих соединениях: NaBr , K_2S , BaO , Ca_3N_2 .
2. Напишите электронные формулы ионов: Na^+ , Ca^{2+} , S^{2-} , F^- .
3. У какого из веществ в каждой паре химическая связь имеет более ионный характер: а) Li_2O и Rb_2O ; б) Al_2S_3 и AlCl_3 ?
4. Среди указанных веществ выделите вещества с ионной, полярной и неполярной ковалентной, металлической связью: H_2O , CaS , H_2 , NH_3 , AuCu_3 , Cl_2 , BaCl_2 , ZnBr_2 , CCl_4 .
5. Определите тип связи в следующих соединениях: молекулярный бром, бромид водорода, бромид калия, хлорид брома(II).
- 6*. Определите, какой металл, проявляющий степень окисления +4, образует хлорид с массовой долей хлора 40,7 %.

§ 25. Межмолекулярное взаимодействие

Молекулы, несмотря на свою электронейтральность, способны взаимодействовать между собой. Такое взаимодействие называется **межмолекулярным**. Силы, за счет которых возникает это взаимодействие, часто называют *ван-дер-ваальсовыми* в честь голландского ученого Й. Д. Ван-дер-Ваальса. Эти силы обуславливают притяжение молекул данного вещества (или разных веществ) друг к другу в жидком и твердом агрегатном состоянии.

Природа межмолекулярного взаимодействия

Межмолекулярное взаимодействие, как и химическая связь между атомами, имеет электростатическую природу. Несимметричность распределения электронов

и ядер атомов в молекуле приводит к появлению у нее электрических полюсов — положительного с той стороны, где электронная плотность понижена, и отрицательного, где она повышена. Образовавшиеся полярные молекулы притягиваются друг к другу разноименными полюсами (рис. 46, а).

Взаимодействие может осуществляться также между полярной и неполярной молекулами. При этом в неполярной молекуле под действием электрического поля полярной молекулы возникает (*индуцируется*) диполь. Постоянный диполь и индуцированный диполь притягиваются друг к другу (рис. 46, б).

В неполярных молекулах вследствие непрерывного движения частиц с различными электрическими зарядами (ядер и электронов) также непрерывно возникают, перемещаются и исчезают электрические полюсы. Поэтому в разные моменты времени возникают *мгновенные* диполи, между которыми также действуют силы притяжения (рис. 46, в).

В этом и состоит объяснение **существования притяжения между любыми молекулами, как полярными, так и неполярными**.

Прочность межмолекулярного взаимодействия и агрегатное состояние вещества

Межмолекулярное взаимодействие обуславливает переход вещества из газообразного в жидкое, а затем и в твердое состояние. Но по сравнению с ковалентной связью межмолекулярные взаимодействия слабые, связи между молекулами относительно непрочные и легко разрываются. Именно поэтому молекулярные вещества плавятся и кипят при относительно низких температурах. Межмолекулярное взаимодействие определяет также механические свойства подобных веществ, их теплопроводность, электрическую проводимость и др.

Энергия межмолекулярного взаимодействия зависит в основном от двух характеристик молекулы — ее *полярности* и *размера*. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в веществе, тем выше у него будут температуры плавления и кипения. Например, кислород из-за более прочного межмолекулярного взаимодействия кипит при более высокой температуре, чем азот, что и используется при по-

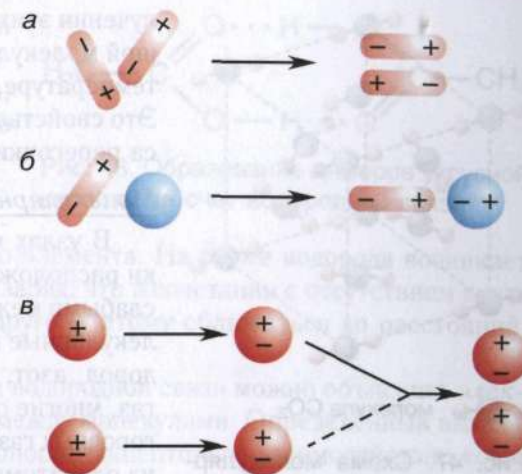
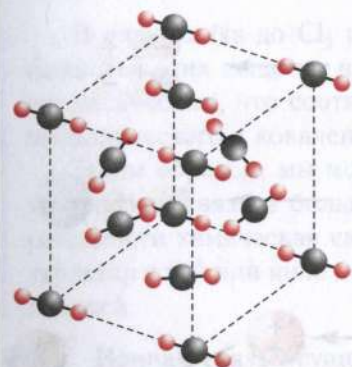


Рис. 46. Схема межмолекулярного взаимодействия: а — между полярными молекулами; б — между полярной и неполярной молекулами; в — между неполярными молекулами

молекула CO₂Рис. 47. Схема молекулярного кристалла CO₂

лучении этих газов из воздуха. Углеводороды с большой молекулярной массой кипят при более высокой температуре, чем низкомолекулярные углеводороды. Это свойство углеводородов лежит в основе процесса перегонки нефти.

Молекулярные кристаллы

В узлах молекулярной кристаллической решетки расположены молекулы, связанные между собой слабыми межмолекулярными связями (рис. 47). Молекулярные кристаллические решетки образуют водород, азот, кислород, сера, иод, вода, углекислый газ, многие органические вещества. Кристаллы благородных газов также молекулярные, они построены из одноатомных молекул.

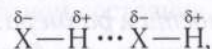
Для веществ, образующих молекулярные кристаллы, характерны низкие температуры плавления и кипения, значительная сжимаемость, небольшая твердость. Нагревание некоторых молекулярных кристаллов, например иода, углекислого газа, приводит к переходу вещества из твердого состояния сразу в газообразное, минуя жидкую фазу. Этот процесс называется *возгонкой* или *сублимацией*.

В то же время многие органические вещества с большими молекулами, содержащими десятки тысяч и более атомов, вообще не плавятся, так как прочность связей между молекулами в сумме оказывается выше прочности связей внутри молекулы. Попробуйте расплавить, например, крахмал, целлюлозу, вату. Вы убедитесь в том, что вещество начнет разрушаться раньше, чем плавиться.

Однако надо иметь в виду, что *реакционная способность молекулярных веществ зависит от прочности не межмолекулярных, а внутримолекулярных связей*. Ведь при химическом взаимодействии разрываются именно внутримолекулярные связи. Например, парафин — механически непрочное вещество, связи между молекулами в нем слабые. Но это вещество химически достаточно устойчиво.

Водородная связь

Одной из разновидностей межмолекулярного взаимодействия является **водородная связь**. Она осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы:



где X — атом одного из наиболее электроотрицательных элементов — F, O, N, реже Cl и S.

Возникновение водородной связи (на схеме она показывается тремя точками) обусловлено прежде всего тем, что у атома водорода имеется только один электрон, который при образовании полярной ковалентной связи с атомом сильно электроотрицательного элемента смещается в сторону атома этого элемента. На атоме водорода возникает высокий эффективный положительный заряд, что в сочетании с отсутствием внутренних электронных слоев позволяет другому атому сближаться до расстояний, близких к длинам атомных связей.

В первом приближении образование водородной связи можно объяснить *электростатическим взаимодействием* между молекулами. Определенный вклад в образование водородной связи вносит донорно-акцепторное взаимодействие «свободной» 1s-орбитали атома водорода и орбитали с неподеленной парой электронов электроотрицательного атома. Поэтому водородная связь обладает свойством направленности, во многом определяя структуру вещества в конденсированном состоянии.

Благодаря водородным связям молекулы объединяются в *ассоциаты*, например молекулы уксусной кислоты образуют *димеры* (рис. 48). Водородные связи определяют кристаллическую структуру льда, где каждый атом кислорода в молекулах H₂O связан с четырьмя атомами водорода — двумя ковалентными и двумя водородными связями (рис. 49).

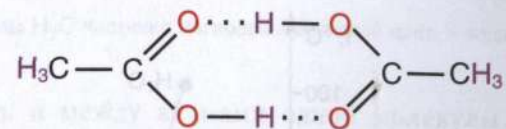


Рис. 48. Образование димеров уксусной кислоты за счет водородной связи

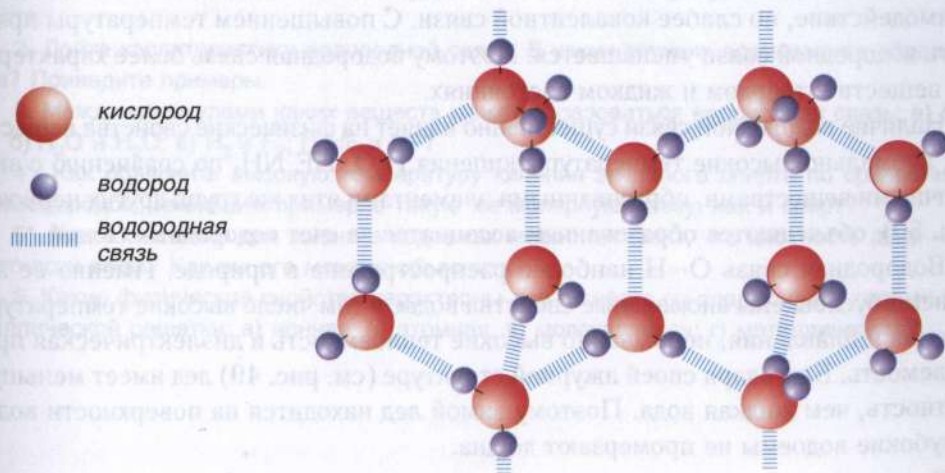


Рис. 49. Фрагмент кристаллической структуры льда

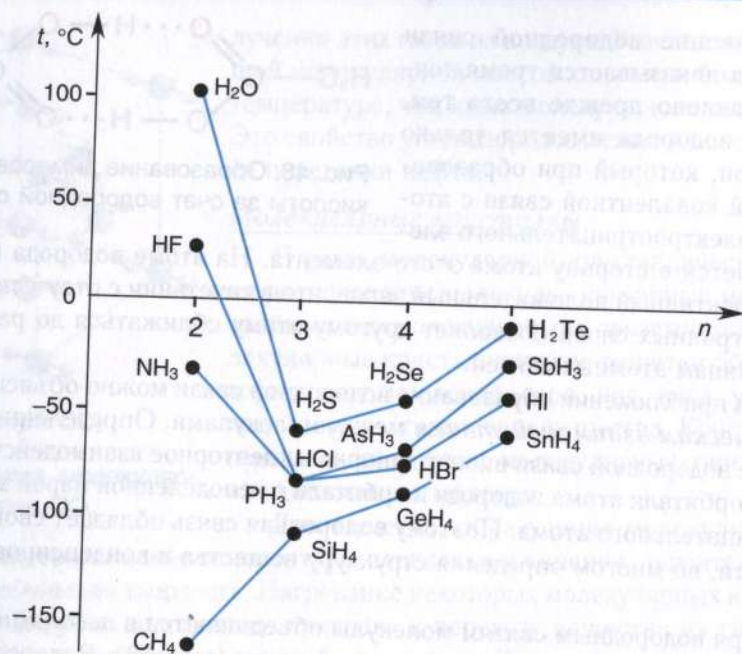


Рис. 50. Зависимость температуры кипения водородных соединений элементов IV—VI-групп от номера периода (молекулярной массы соединения)

Водородная связь в несколько раз сильнее, чем обычное межмолекулярное взаимодействие, но слабее ковалентной связи. С повышением температуры прочность водородной связи уменьшается. Поэтому водородная связь более характерна для веществ в твердом и жидком состояниях.

Наличие водородной связи существенно влияет на физические свойства веществ. Так, аномально высокие температуры кипения H_2O , HF , NH_3 по сравнению с аналогичными веществами, образованными элементами этих же групп других периодов (рис. 50), объясняются образованием ассоциатов за счет водородных связей.

Водородная связь $\text{O} \cdots \text{H}$ наиболее распространена в природе. Именно ее наличием обусловлены аномальные свойства воды, в том числе высокие температуры кипения и плавления, необычайно высокая теплоемкость и диэлектрическая проницаемость. Благодаря своей ажурной структуре (см. рис. 49) лед имеет меньшую плотность, чем жидкая вода. Поэтому зимой лед находится на поверхности воды, и глубокие водоемы не промерзают до дна.



Светло-голубой цвет чистой воды и толстого слоя льда обусловлен водородными связями. Когда одна молекула воды колеблется, то она заставляет колебаться и другие, связанные с

ней молекулы. В результате этого молекулы H_2O частично поглощают красный цвет, а вода приобретает голубоватый оттенок.

Водородная связь может возникать и между атомами одной молекулы. Чаще всего **внутримолекулярная водородная связь** возникает в молекулах органических веществ, содержащих в своем составе такие группы атомов, как $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и др.

Особенно велика роль водородных связей в биохимических процессах с участием высокомолекулярных соединений (белки, ДНК и др.), пространственная структура которых определяется наличием водородных связей.



Межмолекулярное взаимодействие возникает между любыми молекулами, как полярными, так и неполярными, и имеет электростатическую природу.

Межмолекулярное взаимодействие обуславливает переход вещества из газообразного в жидкое, а затем и в твердое состояние.

Водородная связь осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом фтора, кислорода, азота (реже хлора и серы), принадлежащим другой молекуле.

Вопросы и задания

- Известно, что межмолекулярное взаимодействие в угарном газе слабее, чем в углекислом газе. Предскажите, как будут отличаться температуры плавления этих веществ.
- Дайте характеристику водородной связи. В каких случаях возможно ее образование? Приведите примеры.
- Между молекулами каких веществ может образоваться водородная связь: а) H_2 и H_2 ; б) H_2O и H_2O ; в) H_2 и F_2 ; г) HF и HF ?
- *. Как объяснить высокую температуру кипения этилового спирта по сравнению с углеводородом, имеющим примерно такую же молярную массу, как и спирт?
- *. Какое значение для жизни в водоемах имеет тот факт, что плотность льда ниже плотности воды? Как вы его можете объяснить?
- Какие физические свойства характерны для веществ со следующими типами кристаллической решетки: а) ионная; б) атомная; в) молекулярная; г) металлическая?

Химические реакции

§ 26. Классификация химических реакций

Изучая химию, вы познакомились со многими химическими реакциями.

Мир химических реакций огромен и многообразен. В этих процессах участвуют различные частицы (молекулы, атомы, ионы), в результате протекания химических реакций образуются разнообразные вещества (простые и сложные), выделяется или поглощается теплота, в некоторых случаях — свет.

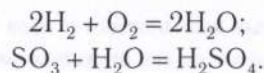
Сущность химических реакций состоит в превращении одних веществ в другие. При этом разрушается структура исходных веществ за счет разрыва химических связей и возникают новые вещества с новыми связями и другим строением. Однако масса и общее число атомов каждого элемента остаются постоянными, а это значит, что и суммарная масса веществ после реакции не изменяется. Эта закономерность выражается хорошо известным вам *законом сохранения массы веществ*.

Хотя любое химическое взаимодействие сопровождается изменением энергии системы, общее количество энергии сохраняется и лишь переходит из одной формы в другую. Энергия химических реакций может превращаться в другие виды: тепловую, электрическую, механическую, световую и др.

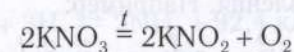
Каждая химическая реакция имеет свои характеристики. Ее можно рассматривать, выделяя отдельные признаки: изменение степени окисления, выделение или поглощение теплоты, соотношение числа исходных веществ и продуктов реакции и др. Рассмотрим некоторые из них.

1. По признаку соотношения числа исходных веществ и продуктов химические реакции можно разделить на реакции соединения, разложения, замещения и обмена.

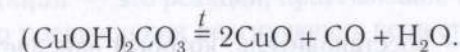
Реакции соединения — это такие химические реакции, в результате которых из двух или нескольких исходных веществ образуется только один продукт реакции. В такие реакции могут вступать как простые, так и сложные вещества:



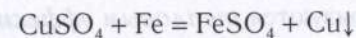
Реакции разложения — это реакции, при которых из одного сложного вещества образуется два и более новых веществ. Например, разложение нитрата калия:



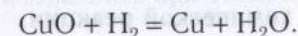
или малахита:



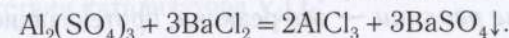
Реакции замещения — это реакции между простыми и сложными веществами, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном веществе. Например, замещение меди железом в сульфате меди(II):



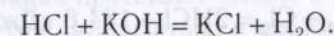
или взаимодействие оксида меди(II) с водородом:



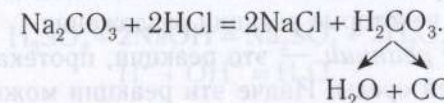
Реакции обмена — это реакции, в результате которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества:



Частным случаем реакций обмена является *реакция нейтрализации*, протекающая между кислотой с основанием:



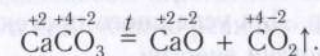
Нередко эти простые типы реакций совмещаются в более сложные, например:



Эта реакция является одновременно и реакцией обмена и реакцией разложения, так как угольная кислота разлагается на углекислый газ и воду.

2. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, реакции делятся на реакции, протекающие без изменения степени окисления, и окислительно-восстановительные.

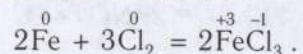
Реакции, протекающие без изменения степени окисления. Например:



Здесь видно, что степени окисления кальция, углерода и кислорода в течение химической реакции остались неизменными.

Реакции окислительно-восстановительные — это реакции, в ходе которых происходит переход электронов от одних участников реакции (атомов, ионов,

молекул) к другим, в результате чего изменяются степени окисления атомов. Процессы окисления и восстановления взаимосвязаны, другими словами — не бывает окисления без восстановления. Например:



Здесь железо $\overset{0}{\text{Fe}}$ — восстановитель, который окисляется, а $\overset{0}{\text{Cl}_2}$ — окислитель, который восстанавливается.

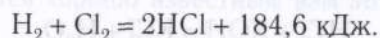
3. По признаку выделения или поглощения тепловой энергии в ходе химических превращений реакции делятся на экзотермические и эндотермические.

Такие реакции характеризуются тепловым эффектом.

! Тепловым эффектом называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции.

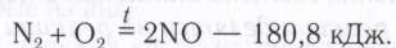
Тепловой эффект химических реакций обозначается буквой латинского алфавита Q и измеряется в килоджоулях.

Экзотермические реакции — это реакции, протекающие с выделением теплоты, или с положительным тепловым эффектом. Например, реакция образования хлороводорода из водорода и хлора:



К экзотермическим реакциям обычно относят большинство реакций соединения, горения, обмена и некоторые реакции разложения.

Эндотермические реакции — это реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды. Иначе эти реакции можно назвать реакциями с отрицательным тепловым эффектом. Например, реакция образования оксида азота(II) из азота и кислорода протекает с поглощением теплоты и поэтому осуществляется только при высокой температуре:

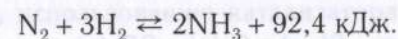


К таким реакциям также относятся реакции восстановления металлов из руд, фотосинтез в растениях и др. Для успешного протекания такие химические реакции требуют постоянной подачи энергии.

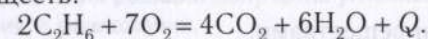
4. По признаку изменения направления протекания реакции делятся на обратимые и необратимые.

Обратимые химические реакции — это реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях. В уравнениях обратимых

реакций знак равенства заменяется двумя стрелками, направленными в противоположные стороны. Например, реакция образования аммиака:



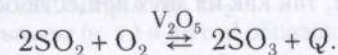
Необратимые реакции — это реакции, протекающие только в одном направлении, т. е. до полного превращения реагирующих веществ в продукты реакции. Например, к необратимым химическим реакциям можно отнести все реакции горения органических веществ:



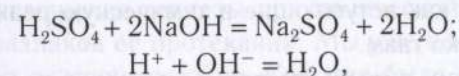
5. По признаку участия катализатора реакции делятся на каталитические и некаталитические.

Еще в 8-м классе вы познакомились с веществами, которые ускоряли химическую реакцию, но сами не изменялись при этом. Эти вещества называются катализаторами.

Каталитические реакции — это реакции, протекающие в присутствии катализаторов. Например, реакция окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI) происходит в присутствии катализатора V_2O_5 :



Многие химические реакции протекают только в присутствии катализаторов. Другие — не требуют участия катализатора и поэтому являются некаталитическими. К таким реакциям можно отнести все реакции ионного обмена в растворах:

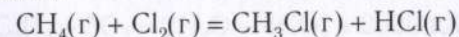


а также большинство реакций термического разложения.

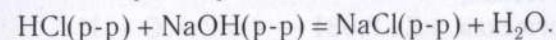
6. По наличию границ раздела фаз в реакционной системе реакции разделяются на гомогенные и гетерогенные.

Фазой называется однородная по составу и свойствам часть системы, отделенная от других фаз границей раздела.

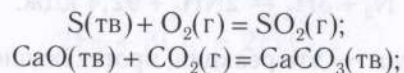
Гомогенные (гомо — одинаковый) — это реакции в реакционной системе, где вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии (жидком или газообразном). Например, если в химическую реакцию вступают и образуются только газообразные вещества:



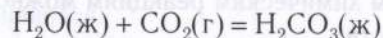
или вещества, находящиеся в растворенном состоянии:



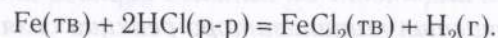
Гетерогенные (*гетеро* — разный) — это реакции, участники которых имеют различное агрегатное состояние, например реакции между твердыми веществами и газами:



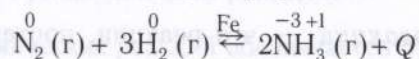
жидкими и газообразными веществами:



или твердыми и жидкими веществами:



Таким образом, все химические реакции классифицируются по различным признакам. Каждую отдельную химическую реакцию можно охарактеризовать на основе рассмотренных признаков. Так, например, реакции образования аммиака



может быть дана следующая характеристика.

1. **Реакция соединения**, так как из двух веществ образуется одно новое — аммиак.

2. **Окислительно-восстановительная** — атомы водорода и азота изменяют свои степени окисления.

3. **Обратимая**, потому что образовавшийся аммиак разлагается на исходные вещества — водород и азот.

4. **Гомогенная**, так как вступающие в химическую реакцию вещества и продукты реакции — только газы.

5. **Экзотермическая**, потому что прямая реакция, протекающая с образованием аммиака, идет с выделением теплоты.

6. **Каталитическая**, потому что для успешного протекания реакции необходимо участие катализатора — металлического железа.

Охарактеризуем реакцию термического разложения гидроксида магния:



Это реакция:

разложения;

без изменения степеней окисления атомов;

необратимая;

гетерогенная;

эндотермическая;

некаталитическая.

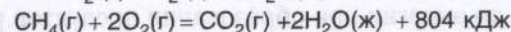
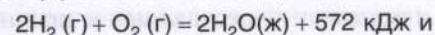


Классификация химических реакций основывается на различных признаках: по изменению степеней окисления атомов, числа и состава исходных веществ, использованию катализатора, выделению или поглощению теплоты, однородности и неоднородности реагирующих веществ, обратимости и необратимости протекания процессов.

Вопросы и задания

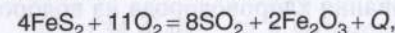
1. Напишите по два уравнения реакций получения углекислого газа в химических реакциях обмена, соединения и разложения.

2. Сравните тепловые эффекты химических реакций:



и определите, какое из веществ выгоднее применять в качестве горючего (в расчете на 1 дм³).

3. Охарактеризуйте химическую реакцию, уравнение которой



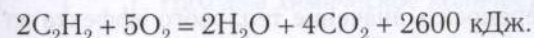
по различным классификационным признакам.

4*. Из приведенных веществ выберите пары для проведения двух гетерогенных и одной гомогенной реакций: H_2 , Zn , S , H_2O , Na , Cl_2 .

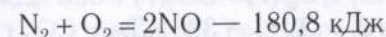
5. При сгорании метана объемом (н. у.) 4,48 см³ образовался углекислый газ, который пропустили через раствор гидроксида натрия, взятого с избытком. Определите массу образовавшейся соли.

§ 27. Тепловой эффект химической реакции

Выделение или поглощение теплоты при химической реакции является одним из важнейших признаков ее протекания. Мы уже познакомились с делением реакций на эндо- и экзотермические. Как уже было сказано, тепловые явления при химических реакциях называются **тепловым эффектом**. Тепловой эффект измеряется в килоджоулях и указывается в правой части уравнения со знаком «+» или «-». Таким образом, **экзотермические** реакции протекают с положительным тепловым эффектом (+Q), а **эндотермические** — с отрицательным тепловым эффектом (-Q). На основании этого можно составлять **термохимические уравнения**, в которых указывается, сколько теплоты выделяется или поглощается при данной реакции. Например, при полном сгорании ацетилен в кислороде на каждый 1 моль сгоревшего ацетилена выделяется 1300 кДж теплоты:



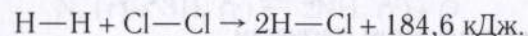
Химическое уравнение реакции



означает, что превращение газообразного азота химическим количеством 1 моль и газообразного кислорода таким же химическим количеством в оксид азота(II) (2 моль) сопровождается поглощением 180,8 кДж теплоты.

Очевидно, если реакция соединения протекает с выделением теплоты, то обратная ей реакция разложения будет идти с поглощением теплоты.

Откуда берется теплота в химических реакциях? При протекании химических реакций происходит разрыв химических связей в исходных веществах, который требует затраты энергии и сопровождается поглощением теплоты. Образование химических связей в продуктах реакций происходит с выделением энергии. Если разрушающиеся связи в исходных веществах менее прочны, чем образующиеся в продуктах реакции, то энергии при образовании продуктов реакции выделяется больше, чем уходит на разрыв связей в исходных веществах. Тогда мы можем утверждать, что данная химическая реакция относится к экзотермическим. Например, реакция образования хлороводорода из водорода и хлора:



Выигрыш энергии при образовании двух связей $\text{H}-\text{Cl}$ ($2 \cdot 431,4$ кДж) превышает расход энергии на разрыв связей $\text{H}-\text{H}$ (435,9 кДж) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ (242,3 кДж):

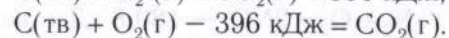
$$431,4 \cdot 2 - 435,9 - 242,3 = 184,6 \text{ кДж.}$$

Можно считать, что теплота, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции, является своеобразным ее участником. Термохимические уравнения используют для проведения различных расчетов.

!? Первые измерения теплового эффекта реакции, в частности горения угля, были проделаны знаменитым французским химиком А. Лавуазье. Он изобрел специальный прибор — *калориметр* и дал своему прибору название, состоящее из двух частей: *калор* (лат. жар) и *метр* (греч. измерять).

При составлении термохимических уравнений часто указывается агрегатное состояние участвующих в реакции веществ: (тв) — твердое, (ж) — жидкое, (г) — газообразное. Это объясняется тем, что тепловой эффект химических реакций зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ и продуктов реакции, их природы.

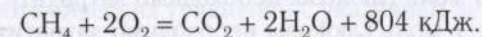
С термохимическими уравнениями можно производить все действия, как и с алгебраическими: переносить значение теплового эффекта из одной части в другую с противоположным знаком:



Условлено все термохимические расчеты производить при одинаковом состоянии исходных веществ и продуктов. В качестве такого состояния, называемого *стандартным*, выбрали температуру 298 К (25 °С) и давление 101,325 кПа.

При помощи расчетов по термохимическим уравнениям мы можем узнать количество теплоты, выделяющееся при участии в реакции определенной массы или объема вещества, а также составить термохимическое уравнение по известному количеству теплоты. Это особенно важно для оценки эффективности различных видов топлива.

Пример 1. Термохимическое уравнение горения метана:



Рассчитайте, сколько теплоты выделится при сжигании метана объемом (н. у.) 134,4 дм³.

Дано:

$$V(\text{CH}_4) = 134,4 \text{ дм}^3$$

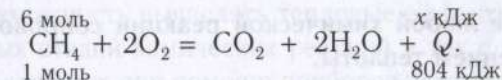
$Q = ?$

Решение

1. Находим химическое количество метана:

$$n = 134,4 \text{ дм}^3 : 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 6 \text{ моль (метана).}$$

2. Под формулой интересующего нас вещества указываем его химическое количество по уравнению реакции, над формулой — химическое количество вещества, данное в задаче:



3. Составляем и решаем пропорцию на основе рассуждения:

при сгорании 1 моль метана выделяется 804 кДж теплоты

при сгорании 6 моль метана выделяется x кДж теплоты

$$\frac{1}{6} = \frac{804}{x}, \text{ откуда}$$

$$x = 804 \text{ кДж} \cdot 6 \text{ моль} : 1 \text{ моль} = 4824 \text{ кДж.}$$

Ответ: при сгорании метана объемом 134,4 дм³ выделяется 4824 кДж теплоты.

Пример 2. Для образования глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ массой 540 г в процессе фотосинтеза затрачено 8409 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение фотосинтеза.

Дано:

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 540 \text{ г.}$$

$$Q = - 8409 \text{ кДж}$$

$Q_{\text{х.р.}} = ?$

Решение

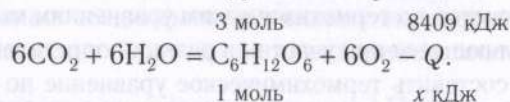
1. Находим химическое количество глюкозы:

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 180;$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 540 \text{ г} : 180 \text{ г/моль} = 3 \text{ моль.}$$

2. Составляем термохимическое уравнение образования глюкозы, расставляем над формулами известные величины по условию задачи. Под формулой — химическое количество глюкозы согласно уравнению реакции:



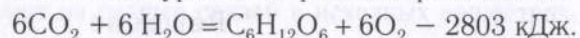
Составляем и решаем пропорцию на основе рассуждения:

на образование 3 моль глюкозы необходимо затратить 8409 кДж теплоты

на образование 1 моль глюкозы необходимо затратить x кДж теплоты

$$Q = x = -8409 \text{ кДж} \cdot 1 \text{ моль} : 3 \text{ моль} = -2803 \text{ кДж}.$$

Ответ: термохимическое уравнение реакции фотосинтеза



Термохимические расчеты имеют большое значение для различных сфер деятельности человека. Самым первым в истории цивилизации практическим применением реакций с участием кислорода было получение теплоты. Проводя такие расчеты сегодня, мы можем сравнивать энергетическую ценность топлива, прогнозировать его использование для различных целей.



Протекание любой химической реакции сопровождается поглощением или выделением теплоты.

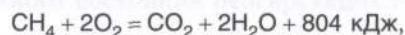
Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими, а с поглощением, — эндотермическими.

Вопросы и задания

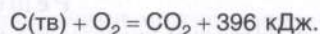
1. Укажите, какие из реакций, уравнения которых приведены, относятся к экзотермическим, а какие — к эндотермическим:

- $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2 - Q$;
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + Q$;
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO} - Q$;
- $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$.

2. Термохимическое уравнение горения метана:



а угля:



Рассчитайте, какое из указанных веществ выгоднее применять в качестве топлива в расчете на массу 1 кг.

3*. Составьте термохимическое уравнение разложения карбоната кальция, если известно, что на разложение его массой 340 г необходимо 533,8 кДж теплоты.

4. Окисление азота объемом (н. у.) $4,48 \text{ дм}^3$ кислородом требует затраты 36,16 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции.

5. При сгорании ацетилена химическим количеством 0,2 моль выделяется 260 кДж теплоты. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании ацетилена объемом (н. у.) 45 дм^3 .

*§ 28. Термохимические расчеты

Составление термохимических уравнений с указанием величины теплового эффекта химической реакции основывается на важнейшем законе термохимии — *законе Гесса*. Этот закон был назван по имени русского академика Г. И. Гесса, открывшего его в 1840 г.



Тепловой эффект реакции зависит только от природы, начального и конечного состояний реагирующих веществ, но не зависит от промежуточных стадий процесса.

Общее количество теплоты, выделяющееся (или поглощающееся) при данной реакции, равно сумме количеств теплоты, выделяющихся (или поглощающихся) при последовательных стадиях реакции.

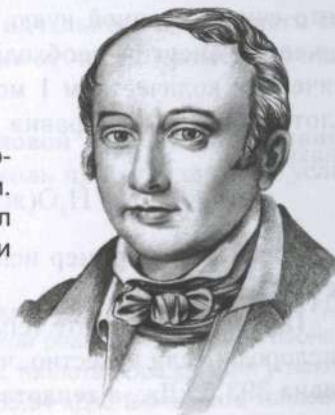
Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты суммарных процессов и промежуточных стадий химических реакций в тех случаях, когда экспериментальное определение их при помощи приборов затруднено.

Например, получение сульфата натрия химическим количеством 1 моль в реакции нейтрализации, которое сопровождается выделением 131,46 кДж теплоты, можно представить как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит образование кислой соли (на 1 моль кислоты затрачен 1 моль щелочи).

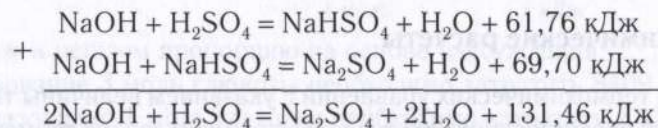
Герман Иванович Гесс

(1802—1850)

Российский химик. Один из основоположников термохимии. Открыл закон (1840), названный его именем. Развивал стехиометрическую теорию катализа, открыл сахарную кислоту. Академик Петербургской Академии наук.

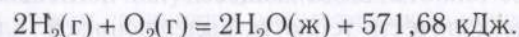


Дальнейшее прибавление гидроксида натрия приводит к полной нейтрализации кислоты с образованием средней соли. На каждой стадии выделяется определенное количество теплоты, и общий тепловой эффект получения сульфата натрия химическим количеством 1 моль будет равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий:

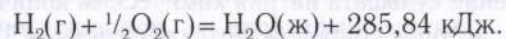


При вычислении теплового эффекта реакции допустимо использование дробных коэффициентов при формулах веществ. Это объясняется тем, что коэффициенты при формулах веществ в термохимических уравнениях обозначают только химические количества веществ, а они могут быть разными.

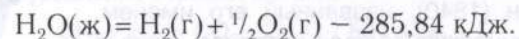
Например, термохимическое уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода можно выразить уравнением реакции:



Такая запись обозначает, что при образовании жидкой воды химическим количеством 2 моль из газообразных водорода и кислорода при стандартных условиях выделяется 571,6 кДж теплоты. Это уравнение можно записать и в расчете на 1 моль воды:



*Тепловой эффект реакции образования данного сложного вещества химическим количеством 1 моль из простых веществ называется **теплотой образования** данного вещества.* Теплоту образования простых веществ принято считать равной нулю. Согласно закону сохранения энергии такое же количество энергии необходимо затратить, чтобы разложить жидкую воду химическим количеством 1 моль на газообразные водород и кислород. Точнее, теплота образования равна теплоте разложения, взятой с противоположным знаком:



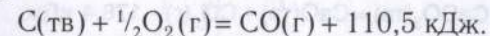
Рассмотрим пример использования закона Гесса при термохимических расчетах.

Пример. Вычислите тепловой эффект (Q_2) реакции образования CO_2 из CO и кислорода, если известно, что теплота образования CO_2 из углерода и кислорода равна 393,5 кДж, а теплота образования CO равна 110,5 кДж.

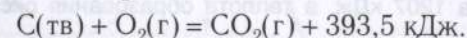
Решение

Образование CO_2 из углерода и кислорода ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + Q_3$) можно рассматривать как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию с образованием CO .

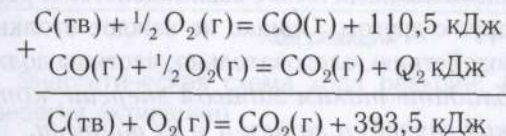
Образование CO :



Образование CO_2 из C и O_2 :



Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования CO_2 как через промежуточную стадию, так и непосредственно из простых веществ равны. Зная две величины этого равенства, можно определить третью:



Отсюда тепловой эффект реакции образования CO_2 из CO и O_2 равен:

$$393,5 - 110,5 = 283,0 \text{ (кДж).}$$

Ответ: $\text{CO}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 283,0 \text{ кДж.}$

Закон сохранения энергии утверждает, что энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно. Это всеобщий закон природы, он применим ко всем явлениям, в том числе и химическим. Выделение теплоты в ходе реакций свидетельствует о том, что еще до реакции вещества обладали определенным запасом внутренней энергии. Превращения веществ приводят к изменению внутренней энергии и выделению или поглощению теплоты, световому излучению и т. п.



Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, но не зависит от числа промежуточных стадий процесса.

Теплота образования вещества — это тепловой эффект образования этого вещества химическим количеством 1 моль при стандартных условиях.

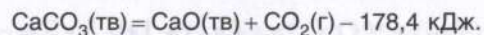
Вопросы и задания

1. На получение озона (O_3) объемом (н. у.) 1,12 дм³ из кислорода затрачено 7,115 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение химической реакции получения озона.
2. Теплота образования метана равна 74,85 кДж/моль, теплота образования углекислого газа — 396 кДж, теплота образования воды (ж) — 285,84 кДж. Вычислите тепловой

эффект реакции горения метана, разбив ее на стадии: разложение метана на водород и углерод, образование CO_2 из простых веществ, образование воды из простых веществ.

3. Определите тепловой эффект реакции горения этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по теплоте образования веществ: этанол (ж) — 227,7 кДж; углекислый газ — 393,5 кДж, вода (г) — 242 кДж.

4. Термохимическое уравнение разложения карбоната кальция:



Вычислите теплоту образования оксида кальция, если известно, что теплота образования карбоната кальция равна 1207 кДж, а теплота образования оксида углерода(IV) равна 393,5 кДж.

§ 29. Скорость химических реакций

Для того чтобы произошло химическое взаимодействие, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако не каждое столкновение приводит к их химическому взаимодействию, следовательно, частицы должны быть достаточно активными, т. е. *обладать таким запасом энергии, который приводит к ослаблению химических связей, а затем и к их разрыву.*

Энергия активации

Взаимодействующие частицы должны перейти в состояние, когда они будут обладать повышенной энергией, т. е. они должны преодолеть определенный энергетический барьер, называемый *энергией активации*.



Энергия активации — это та минимальная энергия, которую необходимо сообщить молекулам (частицам), чтобы они стали активными и их столкновение привело к химической реакции.

Энергетические изменения в системе реагирующих веществ можно представить схемой, которая изображена на рисунке 51.

Пусть уравнение реакции двух газообразных веществ A_2 и B_2 :

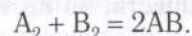


Схема характеризует ход реакции: (исходные вещества) \rightarrow (переходное состояние) \rightarrow (продукты реакции).

По оси ординат отложена энергия системы. $E_{\text{акт}}$ — это энергия активации, т. е. тот энергетический барьер, который должны преодолеть вещества A_2 и B_2 , чтобы превратиться в вещество АВ. В *переходном состоянии* на вершине кривой фактически уже нет веществ A_2 и B_2 , но еще и не образовались частицы вещества АВ. Такое состояние существует очень короткое время (около 10^{-10} с). После этого начинается образование химических связей в веществе АВ, которое сопровождается выделением энергии.



Рис. 51. Энергетическая схема хода реакции: $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$ ($E_{\text{акт}}$ — энергия активации)

Если энергия активации мала, то скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция будет протекать медленно. Реакции между ионами протекают быстро, практически мгновенно. Величина энергии активации при взаимодействии ионов очень мала, так как ионы обладают зарядами и поэтому являются активными частицами.

Понятие о скорости химических реакций

Как вам уже известно, одни химические реакции протекают очень быстро (например, взрывы), а другие — медленно, в течение нескольких часов, дней и даже лет (например, коррозия металлов). Поэтому мы можем сказать, что химические реакции имеют разную *скорость*. Она обозначается, как и в физике, латинской буквой v .

Скорость движения тел определяется в км/час, м/с, т. е. расстоянием, пройденным телом за единицу времени. А как измеряется скорость химических реакций?

В ходе химических реакций расходуются исходные вещества, уменьшается их химическое количество. Химическое количество продуктов реакции соответственно возрастает. При этом важно знать, в каком объеме системы происходит процесс.



Скорость химической реакции определяется химическим количеством вещества, прореагировавшего (или образовавшегося) в единицу времени в единице объема системы.

Как вы уже знаете, отношение величины химического количества жидких и газообразных веществ (X) к объему системы называется молярной концентрацией или просто *концентрацией* этих веществ:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Поэтому для измерения скорости химических реакций обычно используют величины: концентрация вещества в моль/дм³ и время протекания реакции в секундах (с). Тогда скорость гомогенной реакции количественно можно характеризовать *изменением концентрации любого участника реакции в единицу времени*.

Рассмотрим, например, скорость гомогенной химической реакции между веществами А и В:



Изменение концентрации реагирующих веществ от времени протекания реакции можно проследить на графике (рис. 52). Пусть молярная концентрация вещества А до реакции была равна $c_1(A)$ моль/дм³, а после ее окончания, через промежуток времени ($t_2 - t_1$) (в секундах) она стала равна $c_2(A)$ моль/дм³. Тогда изменение концентрации будет $c_2(A) - c_1(A)$, а изменение времени $t_2 - t_1$. Если скорость химической реакции v , то она будет равна:

$$v = -\frac{c_2(A) - c_1(A)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t} \text{ (моль/дм}^3 \cdot \text{с)}.$$

Знак «-» перед дробью ставится потому, что несмотря на убывание концентрации вещества А, т. е. на отрицательное значение разности $c_2(A) - c_1(A)$, скорость реакции может быть только положительной величиной.

Скорость химической реакции можно измерять по изменению концентрации не только одного из реагентов, но и продуктов реакции. Концентрация продуктов реакции будет возрастать, поэтому в правой части уравнения необходимо поставить знак «+»:

$$v = \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}.$$

По изменению концентрации одного вещества можно судить о соответствующих изменениях концентрации всех остальных, так как они связаны одним уравнением.

По мере уменьшения концентрации вещества А скорость реакции будет уменьшаться. Следовательно, скорость химиче-



Рис. 52. Изменение концентрации реагирующих веществ и продуктов в ходе реакции

ской реакции не является постоянной величиной, и ее можно определить только для определенного промежутка времени (Δt).

Изучение скорости протекания химических реакций очень важно для управления химическими процессами в промышленности, медицине и других сферах деятельности человека.



Энергия активации — это та минимальная энергия, которую необходимо сообщить молекулам, чтобы они стали активными и их столкновение привело к химической реакции.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени.

Вопросы и задания

1. Почему при измерении скорости реакции по изменению концентрации исходных веществ перед значением скорости ставится знак «-»?
2. Как изменится концентрация вещества А в реакции $2A + B = C$, если в ходе реакции концентрация вещества В уменьшится в два раза?
- 3*. Концентрация вещества А до реакции $A + B = C$ была равна 0,3 моль/дм³. Через 30 с концентрация вещества А стала равной 0,1 моль/дм³. Определите скорость химической реакции. Чему будет равна концентрация вещества С? Как изменится концентрация вещества В?
4. Почему энергия активации реакций ионного обмена практически равна нулю?
- 5*. Для какой реакции энергия активации больше:
 P_4 (тв. белый) + $5O_2 = 2P_2O_5$ или $4P$ (тв. красный) + $5O_2 = 2P_2O_5$?

§ 30. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Как мы убедились, реакции могут протекать с различной скоростью. На скорость химической реакции влияют самые различные факторы: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие катализатора, площадь поверхности соприкосновения (для твердых веществ) и др.

Природа реагирующих веществ

Каждая пара реагентов обладает своей особой способностью к химическому взаимодействию. Например, калий легко реагирует с кислородом при комнатной температуре, а реакция кислорода с азотом происходит только при очень высокой температуре. Почему? Различия связаны с особенностями строения веществ — калия и азота, их *природой*.

Лабораторный опыт 2*Исследование действия разбавленных серной и уксусной кислот на цинк**

В две пробирки положите по грануле цинка. В одну пробирку прилейте раствор серной кислоты объемом примерно 1—2 см³, во вторую — такой же объем уксусной кислоты. Концентрации кислот в растворах должны быть одинаковыми. По интенсивности выделения водорода определите, в какой из пробирок реакция протекает с большей скоростью. Сделайте вывод о влиянии природы реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Таким образом, мы убедились, что природа взаимодействующих веществ — один из факторов, от которого зависит, с большей или меньшей скоростью будут взаимодействовать вещества между собой.

Концентрация реагирующих веществ

Чтобы изучить влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции, проведем небольшой эксперимент.

Лабораторный опыт 2 (*3)**Исследование влияния температуры и концентрации кислоты на скорость взаимодействия цинка и соляной кислоты**

1. В пробирку положите гранулу цинка и прилейте небольшой объем соляной кислоты с молярной концентрацией растворенного вещества 0,1 моль/дм³. Отметьте интенсивность выделения водорода. Затем прилейте в пробирку столько воды, чтобы объем раствора увеличился в два раза. Таким образом, вы уменьшите концентрацию кислоты примерно в два раза. Сравните интенсивность выделения водорода с первоначальной и сделайте вывод о влиянии концентрации кислоты на скорость химической реакции.

2. Нагрейте содержимое пробирки и обратите внимание на увеличение интенсивности выделения водорода. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

Как можно объяснить наблюдаемые явления? Химическое взаимодействие является результатом столкновения активных частиц. Рассмотрим два случая взаимодействия веществ А и В.

Пусть в первом случае концентрация вещества А равна $c_1(A)$, а во втором — в два раза меньше:

$$c_2(A) = \frac{c_1(A)}{2}.$$

Концентрация вещества В одинакова в обоих случаях.

Логично предположить, что столкновений активных частиц в первом случае будет больше, чем во втором, во столько раз, во сколько раз выше концентрация вещества А, т. е. в два раза. Следовательно, и скорость реакции также будет больше в два раза. Отсюда можно сделать вывод о прямо пропорциональной зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Впервые количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагентов исследовали в 1867 г. норвежские ученые К. М. Гульдберг и П. Вааге. Данная зависимость определяется *законом действующих масс*.



Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих коэффициентам перед их формулами в уравнении реакции.

Например, для реакции $aA + B = bC$ (где a и b — коэффициенты) скорость реакции равна:

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

В этой формуле k — *константа скорости*, которая зависит от природы реагирующих веществ и определяется экспериментально для каждой реакции, $c(A)$ и $c(B)$ — концентрации исходных веществ. Это выражение закона действующих масс называется *кинетическим уравнением реакции*. Кинетические уравнения используются в основном только для гомогенных реакций. В гетерогенных реакциях концентрация твердых веществ считается равной единице. По кинетическим уравнениям можно рассчитать изменение скорости реакции при изменении концентрации исходных веществ.

Температура

Скорость химической реакции значительно зависит от температуры. Не всякое столкновение частиц реагирующих веществ приводит к их взаимодействию. В химическое взаимодействие вступают только *активные молекулы (частицы)*, т. е. обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. При повышении температуры число активных молекул возрастает в геометрической прогрессии, так как нагревание сообщает частицам необходимую *энергию активации* $E_{\text{акт}}$. Чем больше энергия активации частиц для конкретной реакции, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции.



Голландский химик Я. Вант-Гофф (1852—1911), первый лауреат Нобелевской премии по химии, изучил зависимость скорости химических реакций от температуры. В 1884 г. он сформулировал эмпирическое правило: *с ростом температуры на каждые 10 градусов скорость химических реакций увеличивается в 2—4 раза*.



Якоб Хендрик Вант-Гофф
(1852—1911)

Голландский физикохимик. Создал теорию пространственного расположения атомов в молекуле. Открыл законы химической кинетики, вывел основные уравнения химической термодинамики. Заложил основы теории разбавленных растворов. Лауреат Нобелевской премии (1901).

Катализатор

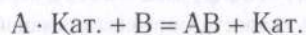
Одно из наиболее эффективных воздействий на химические реакции — это применение *катализатора*. Как вы уже знаете, катализаторы — это вещества, ускоряющие химические реакции. Присутствие катализаторов изменяет скорость реакции в тысячи и даже миллионы раз. Катализаторы активно участвуют в химической реакции, но в отличие от реагентов в конце ее остаются неизменными.



Катализаторы — это вещества, которые изменяют скорость протекания реакции, но сами не расходуются в ходе реакции и не входят в состав конечных продуктов.

Важной характеристикой каталитической реакции (катализа) является однородность или неоднородность катализатора и реагирующих веществ. Различают *гомогенные* и *гетерогенные* каталитические процессы. При **гомогенном** (однородном) катализе между реагирующими веществами и катализатором отсутствует поверхность раздела. В данном случае катализ осуществляется через образование неустойчивых промежуточных продуктов.

Например, вещество А должно вступить в реакцию с веществом В. Однако для начала реакции необходимо сильное нагревание, и реакция далее протекает медленно. Тогда подбирают катализатор с таким расчетом, чтобы он с веществом А образовал активное промежуточное соединение, способное потом энергично реагировать с веществом В:



кат.

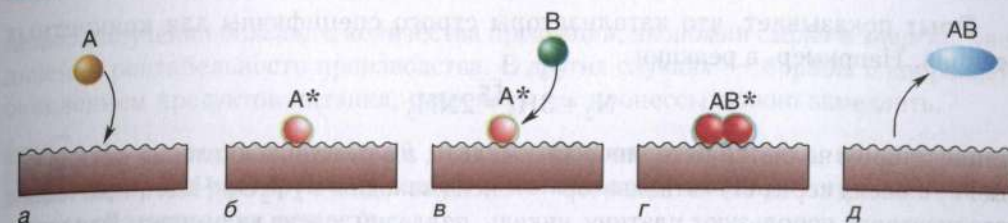
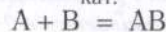


Рис. 53. Схема гетерогенного катализа: а — адсорбция частицы вещества А; б — активная частица вещества А; в — реакция с частицей вещества В; г — активная частица вещества АВ; д — удаление вещества АВ с поверхности катализатора

Процессы, в которых катализатор и катализируемые вещества находятся в разных агрегатных состояниях, относятся к **гетерогенному** (неоднородному) катализу. При адсорбции на поверхности катализатора газообразных или жидких реагентов ослабевают химические связи, возрастает способность этих веществ к взаимодействию (рис. 53).

Ускоряющее действие катализатора заключается в понижении энергии активации основной реакции. Каждый из промежуточных процессов с участием катализатора протекает с меньшей энергией активации, чем некатализируемая реакция (рис. 54). Катализ открывает иной путь протекания химической реакции от исходных веществ к продуктам реакции.

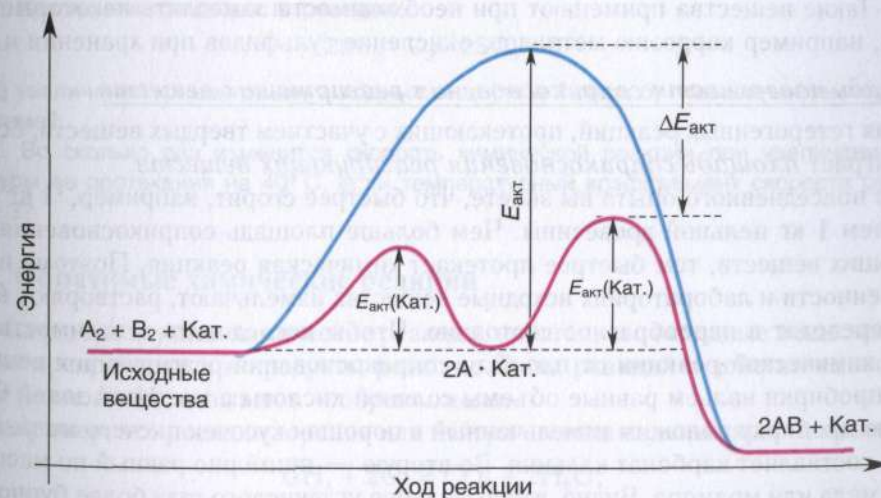
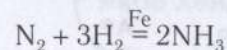


Рис. 54. Энергетическая схема хода реакции $A_2 + B_2 = 2AB$ без катализатора и в присутствии катализатора: $E_{\text{акт}}$ — энергия активации некатализируемой реакции; $\Delta E_{\text{акт}}$ — снижение энергии активации под влиянием катализатора

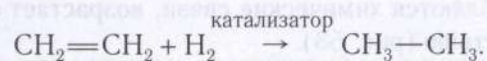
Опыт показывает, что катализаторы строго специфичны для конкретных реакций. Например, в реакции



катализатором является металлическое железо, а в реакции окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI) катализатор — оксид ванадия(V) V_2O_5 . Часто в качестве катализаторов используют платину, никель, палладий, оксид алюминия. Для ускорения процесса разложения пероксида водорода в качестве катализатора применяют оксид марганца(IV). Если в стакан с раствором пероксида водорода добавить немного оксида марганца(IV), сразу происходит бурное вспенивание жидкости в результате выделения кислорода.

В уравнениях химических реакций формулы катализаторов записывают над знаком «=» и «→» или пишут «катализатор», «кат.», «к.».

Например:



Катализатором реакции взаимодействия алюминия и йода является обычная вода. Если к смеси алюминия и йода прилить воду, то вещества в смеси бурно реагируют.

Существуют вещества, способные замедлять химическую реакцию — осуществлять так называемый *отрицательный катализ*. Их называют *ингибиторами*. Такие вещества применяют при необходимости замедлить некоторые процессы, например коррозию металлов, окисление сульфидов при хранении и др.

Площадь поверхности соприкосновения реагирующих веществ

Для гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых веществ, особую роль играет *площадь соприкосновения реагирующих веществ*.

Из повседневного опыта вы знаете, что быстрее сгорит, например, 1 кг стружек, чем 1 кг цельной древесины. Чем больше площадь соприкосновения реагирующих веществ, тем быстрее протекает химическая реакция. Поэтому в промышленности и лабораториях исходные вещества измельчают, растворяют в воде или переводят в парообразное состояние. Чтобы исследовать зависимость скорости химической реакции от площади соприкосновения реагирующих веществ, в две пробирки нальем равные объемы соляной кислоты с массовой долей 0,1. В первую пробирку положим измельченный в порошок кусочек писчего мела, основу его составляет карбонат кальция. Во вторую — примерно равный по массе кусочек мела или мрамора. Видно, что выделение углекислого газа более бурно происходит в пробирке с измельченным мелом, т. е. там, где площадь соприкосновения с кислотой большая.

Знание факторов, влияющих на скорость протекания химических реакций, имеет неограниченное значение в технике и быту, когда необходимо ускорить процессы с

целью получения большего количества продукции, экономии сырья и энергии, увеличения рентабельности производства. В других случаях — борьбы с коррозией, окислением продуктов питания, старением — процессы можно замедлить.

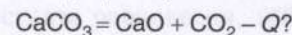


На скорость химической реакции влияют температура, концентрация, природа реагирующих веществ, катализатор, площадь соприкосновения реагирующих веществ.

Вопросы и задания

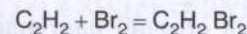
1. В сосуде объемом 7 дм³ содержится газ химическим количеством 0,21 моль. Определите молярную концентрацию газа.

2. Как можно ускорить химическую реакцию обжига известняка:



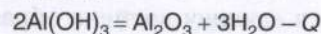
Какие условия необходимо создать, чтобы замедлить эту химическую реакцию?

3. Как повлияет на скорость химической реакции



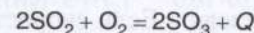
увеличение концентрации исходных веществ?

4. Ускорится ли химическая реакция



при повышении температуры?

5*. Как изменится скорость реакции



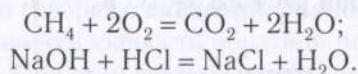
при: а) увеличении концентрации исходных веществ в 2 раза; б) повышении температуры в системе?

6*. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры ее протекания на 40° С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

§ 31. Обратимые химические реакции

Обычно мы изучаем химические реакции, полагая, что исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции. Таких реакций в действительности в химии немного. Их называют *необратимыми*.

Например, это реакции горения или нейтрализации сильных кислот щелочами:

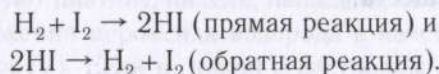


Большинство же химических реакций в природе и промышленности являются *обратимыми*, т. е. наряду с образованием новых веществ в таких реакциях происходит распад продуктов на исходные вещества.

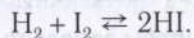


Обратимыми называются реакции, которые одновременно протекают в прямом и обратном направлениях.

Например, при взаимодействии иода с водородом при температуре 410°С лишь 78 % исходных веществ превращаются в иодоводород, а 22 % — остаются в виде простых веществ. Эти процессы можно выразить таким образом:



В суммарной схеме процесса между левой и правой частями уравнения ставят две стрелки, указывающие на обратимость реакций, т. е. возможность протекания процесса в обоих направлениях:



Химическое равновесие

В любой обратимой реакции обычно наступает состояние, когда скорости прямого и обратного процессов уравниваются. Такое состояние называется *химическим равновесием*. Например, в реакции получения иодоводорода равновесие наступает тогда, когда в единицу времени образуется столько же молекул иодоводорода, сколько их распадается на молекулы иода и водорода. В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются и в реагирующей смеси видимых изменений не происходит. Если скорость прямой реакции обозначим $v_{\text{пр}}$, а обратной — $v_{\text{обр}}$, то в состоянии химического равновесия

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}.$$

Скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации исходных веществ, следовательно, концентрации иодоводорода, водорода и иода в состоянии химического равновесия не будут изменяться со временем (рис. 55). Эти концентрации называют *равновесными концентрациями*.

Для обратимой реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C}$ в состоянии равновесия:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B}),$$

а скорость обратной реакции равна:

$$v_{\text{обр}} = k_2 \cdot c^c(\text{C}).$$

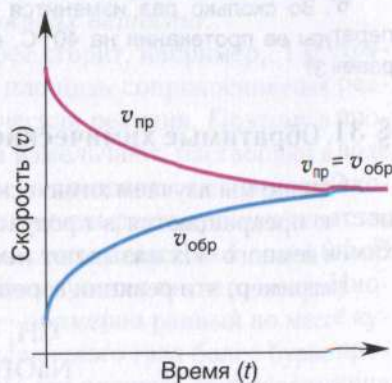


Рис. 55. Изменение скорости прямой ($v_{\text{пр}}$) и обратной ($v_{\text{обр}}$) реакций с течением времени

Поскольку в состоянии равновесия $v_1 = v_2$, то тогда равны и правые части уравнений:

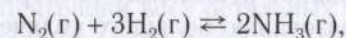
$$k_{\text{пр}} \cdot c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B}) = k_{\text{обр}} \cdot c^c(\text{C}), \text{ отсюда: } \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{c^c(\text{C})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}.$$

Поскольку константы скоростей прямой и обратной реакций — величины постоянные, то их отношение в состоянии равновесия также величина постоянная и называется *константой равновесия (K)*:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{c^c(\text{C})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}.$$

Численное значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции. Чем больше константа равновесия, тем больше выход продуктов реакции, тем полнее исходные вещества превращаются в продукты реакции.

Пример. Вычислите значение константы равновесия для реакции



если равновесные концентрации равны: $c(\text{N}_2) = 0,01$ моль/дм³, $c(\text{H}_2) = 0,02$ моль/дм³, $c(\text{NH}_3) = 0,02$ моль/дм³.

Решение

$$K = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)} = \frac{0,02^2}{0,01 \cdot 0,02^3} = 0,5.$$

Ответ: $K = 0,5$.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях может сохраняться бесконечно долго. Для многих химических производств состояние равновесия является нежелательным, так как не приводит к нужному выходу продукции. И поэтому очень важно для таких химических реакций создать условия, когда равновесие будет смещаться в нужную сторону. Внешнее воздействие на химическую реакцию, т. е. изменение условий (температура, давление, концентрация), вызывает нарушение равновесия в результате изменения скоростей прямой и обратной реакций.

Если при изменении условий протекания процесса увеличивается скорость прямой реакции ($v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$), то говорят о *смещении равновесия вправо*. Если при изменении условий увеличивается скорость обратной реакции, то речь идет о *смещении равновесия влево*. При этом система переходит в новое состояние равновесия с новыми равновесными концентрациями. Направление смещения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется *принципом Ле Шателье*, установленным французским ученым А. Л. Ле Шателье в 1884 г:

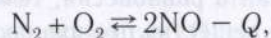


Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру или давление), то оно способствует протеканию той реакции — прямой или обратной, — которая ослабляет это воздействие.

Влияние температуры

Для начала большинства химических реакций необходимо нагревание исходных веществ, т. е. частицы веществ должны получить необходимую энергию, чтобы стать активными и вступить в химическую реакцию. Однако затем скорость прямой и обратной реакций зависит от того, являются эти реакции экзотермическими или эндотермическими.

Если прямая реакция, например:



эндотермическая, то постоянное повышение температуры способствует ее ускорению, что приводит к образованию большего количества оксида азота(II) NO.

И наоборот, если реакция экзотермическая, как, например:



то повышение температуры смеси благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты — разложению аммиака на азот и водород. Равновесие сместится влево (в сторону исходных веществ). Понижение температуры вызовет смещение равновесия вправо (в сторону образования аммиака).

Влияние давления

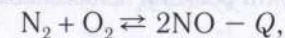
Давление газов в системе при постоянной температуре определяется числом молекул газообразных веществ, или, что то же самое, химическим количеством этих веществ. Поэтому для оценки влияния изменения давления необходимо подсчитать число молей газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. Если реакция протекает с уменьшением химического количества газообразных веществ в системе, то наблюдается уменьшение давления. В этом случае повышение давления будет способствовать ее ускорению. Например, химическая реакция синтеза аммиака протекает с уменьшением количества газообразных веществ:



1 моль 3 моль 2 моль

Проведем несложный расчет: 1 моль азота + 3 моль водорода = 4 моль газов до реакции. Из них образуется 2 моль аммиака, следовательно, из 4 моль газов образуется 2 моль газов. В этом случае повышение давления ускорит прямую реакцию и приведет к смещению равновесия вправо.

Очевидно, что уменьшение давления сместит равновесие влево. Если же в обратимой реакции химическое количество в левой части равно химическому количеству в правой части, например:



то изменение давления не приводит к смещению равновесия.

Влияние концентрации

Рассмотрим этот случай на примере приведенной выше реакции синтеза аммиака. Если внешнее воздействие будет состоять в повышении концентрации азота и водорода, то это вызовет увеличение скорости прямой реакции:

$$v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}},$$

т. е. приведет к уменьшению концентрации исходных веществ, и наоборот.

Но в равновесной системе нельзя изменить концентрацию одного из веществ, не вызывая изменений концентраций всех остальных ее компонентов. Концентрация продукта реакции в данном случае будет возрастать, следовательно, ускорится и обратная реакция. Это будет происходить до тех пор, пока скорости прямой и обратной реакций не уравниваются. На практике для смещения равновесия в сторону прямой реакции добавляют в смесь исходные вещества и удаляют продукты химической реакции.

Следует отметить, что катализаторы не влияют на смещение химического равновесия, так как они одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции.



Химические реакции подразделяются на обратимые и необратимые.

При выравнивании скоростей прямой и обратной реакций наступает состояние химического равновесия.

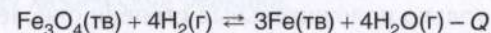
Химическое равновесие в системе можно сместить воздействием следующих факторов: температуры, давления, концентрации.

Катализаторы на смещение химического равновесия не влияют.

Вопросы и задания

1. В какую сторону сместится химическое равновесие в реакции получения оксида серы(VI) окислением оксида серы(IV) кислородом, если: а) понизить давление; б) повысить температуру?

2. Какие условия необходимо создать в системе



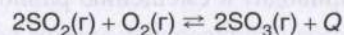
для смещения равновесия вправо?

3*. Метанол можно получить в результате химической реакции:



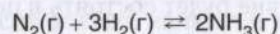
Можно ли увеличить выход продукта реакции понижением давления и повышением температуры?

4. В каком направлении сместится химическое равновесие в системе:



при повышении: а) концентрации кислорода; б) концентрации оксида серы(VI)?

5*. Через некоторое время после начала реакции



концентрации веществ стали равны: $c(\text{N}_2) = 2$ моль/дм³, $c(\text{H}_2) = 1,5$ моль/дм³, $c(\text{NH}_3) = 4$ моль/дм³. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода.

§ 32. Окислительно-восстановительные реакции

К концу XVIII в. широкое распространение в химии получила кислородная теория окисления. Согласно этой теории окисление — это процесс соединения вещества с кислородом, а восстановление — это процесс отнятия у него кислорода.

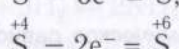
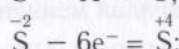
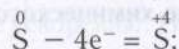
В 9-м классе вы познакомились с современной электронной теорией окислительно-восстановительных процессов. Она объясняет протекание этих процессов переходом электронов от восстановителя к окислителю.

Согласно данной теории в химических реакциях, протекающих с изменением степеней окисления атомов, происходит передача электронов от одних частиц к другим. Такими частицами могут быть атомы, ионы.

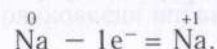


Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

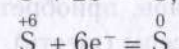
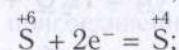
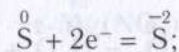
Частицы, которые в течение окислительно-восстановительных реакций отдают электроны, называются *восстановителями*, а процесс — *окислением*:



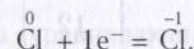
Из всех простых веществ легче всего окислению подвергаются металлы. Металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями и в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления:



Частицы, которые принимают электроны, называются *окислителями*. Процесс присоединения электронов атомами или ионами — это *восстановление*:

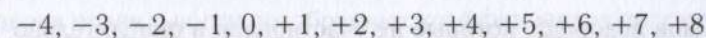


Самые сильные окислители — атомы галогенов, так как они наиболее активно принимают электроны. Например:

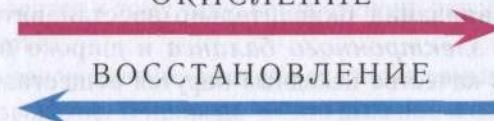


Окисление невозможно без протекающего одновременно с ним восстановления. Поэтому каждая реакция, протекающая с переходом электронов, является единством двух противоположных процессов — окисления и восстановления, где *окислитель восстанавливается*, а *восстановитель окисляется*.

Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления атомов элементов, входящих в состав восстановителя, а процесс восстановления — наоборот, понижением степени окисления атомов элементов, входящих в состав окислителя:



ОКИСЛЕНИЕ

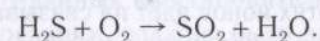


При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо соблюдать следующую последовательность.

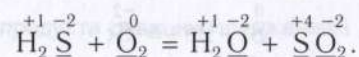
1. Записать схему химической реакции.
2. Расставить степени окисления атомов элементов, выделить элементы, изменяющие степень окисления в ходе реакции, определить окислитель и восстановитель.
3. Определить число отданных и принятых электронов, составить *электронный баланс*, т. е. уравнять число отдаваемых и принимаемых электронов.
4. Подобрать коэффициенты для всех участников реакции.

Рассмотрим в качестве примера реакцию горения сероводорода H_2S .

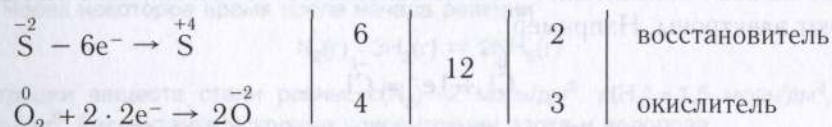
1. Запишем схему химической реакции:



2. Расставим степени окисления атомов элементов, выделим элементы, изменившие степень окисления в ходе реакции:

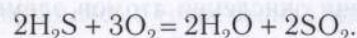


3. Определим число электронов, приобретенных двумя атомами кислорода (четыре) и отданных атомом серы (шесть). Запишем это в виде отдельных процессов — окисления серы и восстановления кислорода:



Для того чтобы сбалансировать число отданных и принятых электронов, находим наименьшее общее кратное этих чисел (12), которое поочередно делим на число отданных и принятых электронов. Результаты деления будут коэффициентами в уравнении химической реакции.

4. Переносим коэффициенты в левую часть схемы химической реакции:



Числа атомов водорода, которые не участвовали в окислительно-восстановительном процессе, уравниваем подбором.

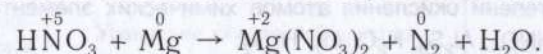
Этот метод уравнивания окислительно-восстановительных реакций называется *методом электронного баланса* и широко применим особенно в тех случаях, когда в качестве исходных берутся вещества, не диссоциирующие на ионы.

Обратите внимание, что уравнение процесса восстановления составлено для двух атомов кислорода. Это общее правило: *число атомов в электронных схемах окисления и восстановления должно соответствовать их числу в формулах исходных веществ.*

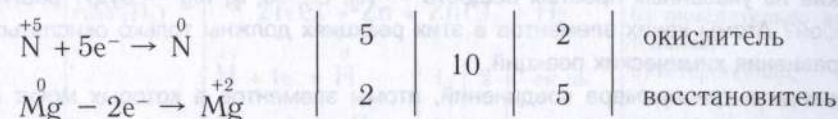
В реакциях с участием ионных соединений часть ионов участвует в окислительно-восстановительных процессах, часть — в реакциях обмена. Поскольку в методе электронного баланса рассматривается лишь переход электронов от восстановителя к окислителю, то найденные коэффициенты относятся только к формулам соединений, содержащих восстановитель и окислитель. Все остальные коэффициенты расставляются методом подбора.

Например, в химической реакции взаимодействия азотной кислоты с металлами часть атомов азота со степенью окисления +5 из нитрат-ионов восстанавливается, а часть в составе этих ионов идет на связывание ионов металла для образования соли, не изменяя степени окисления.

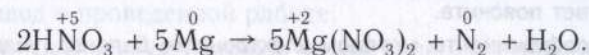
Запишем схему химической реакции взаимодействия магния с азотной кислотой, расставим степени окисления элементов, изменивших ее в ходе реакции:



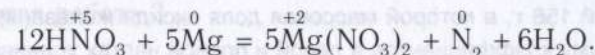
Определим число отданных и присоединенных электронов, окислитель и восстановитель:



Расставляем коэффициенты, уравнивающие числа атомов в обеих частях схемы:



Как видно из схемы реакции, на связывание 5 моль ионов магния необходимо 10 моль нитрат-ионов, т. е. дополнительно 10 моль азотной кислоты, кроме тех 2 моль, которые пошли на окисление магния. Следовательно, в левой части уравнения перед формулой азотной кислоты коэффициент будет представлять сумму $2 + 10 = 12$:



Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают число атомов кислорода в левой и правой частях. Как вы уже заметили, все вышеприведенные реакции относятся к тому типу, когда степени окисления изменяют элементы в разных веществах.

Окислительно-восстановительные реакции являются самыми распространенными в природе, на производстве. В природе — это дыхание и обмен веществ во всех живых организмах, фотосинтез, брожение, гниение и многие другие процессы.

В промышленности их применяют при получении металлов, аммиака, кислот и многих других веществ в процессе изготовления фотографий и др. В повседневной жизни мы часто встречаемся с окислительно-восстановительными реакциями, например при ржавлении железных изделий, горении природного газа, потемнении серебряных ювелирных изделий и др.



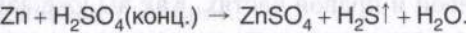
Окислительно-восстановительные реакции протекают с изменением степеней окисления химических элементов.

Восстановители отдают электроны и окисляются, окислители их принимают и восстанавливаются.

Числа электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем в ходе химической реакции, должны быть равными.

Вопросы и задания

- 1. Определите степени окисления атомов химических элементов в следующих соединениях: KMnO_4 , HNO_3 , Al_2S_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 .
- 2. Окислите следующие вещества при помощи хлора (хлор восстанавливается до степени окисления -1): Fe , FeCl_2 , KBr .
- 3. Какие из указанных простых веществ — H_2 , O_2 , Al , I_2 , Mg — будут реагировать между собой? Атомы каких элементов в этих реакциях должны только окисляться? Составьте уравнения химических реакций.
- 4. Приведите три примера соединений, атомы элементов в которых могут быть и окислителями, и восстановителями. Какие из предложенных веществ — Zn , CuO , HCl , H_2SO_4 , NaH , Na_3N , CaCO_3 , OF_2 , H_2 , H_2S — могут быть только: а) окислителями; б) восстановителями? Ответ поясните.
- 5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель в следующих уравнениях:
а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KOH}$;
б) $\text{ZnS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$.
- 6. Рассчитайте, хватит ли алюминия массой 20 г для восстановления железа из железной руды массой 156 г, в которой массовая доля оксида железа(III) составляет 68 %.
- 7*. Укажите сумму коэффициентов в левой и правой частях уравнения окислительно-восстановительной реакции:



Рассчитайте химические количества серной кислоты, которая восстановилась и которая затратилась на солеобразование.

Практическая работа 1 (*2)

Химические реакции

- 1. Проведите возможные химические реакции между веществами, которые выданы вам учителем. В качестве реагентов вы можете также воспользоваться кислородом воздуха, углекислым газом, который содержится в выдыхаемом воздухе, продуктами проведенных реакций.
- Подберите такие пары веществ, реакции между которыми будут различных типов: соединения, замещения, обмена; окислительно-восстановительные; эндотермические, экзотермические; гомогенные, гетерогенные.
- Составьте уравнения химических реакций, три (или по выбору учителя) из них охарактеризуйте по всем возможным признакам классификации. Для уравнений окислительно-восстановительных реакций составьте электронные балансы.

Результаты проведенных опытов внесите в таблицу в тетради.

Вещества	Признаки химической реакции	Уравнение химической реакции (ионное, электронный баланс)	Тип химической реакции
Zn и HCl	Выделение газа (H_2)	$\begin{array}{c} +1 \quad 0 \quad +2 \quad 0 \\ 2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \\ \begin{array}{c} +1 \quad 0 \\ \text{H} + 1\text{e}^- = \text{H} \\ 0 \quad +2 \\ \text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn} \end{array} \quad \begin{array}{c c} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{ок-ль} \\ \text{в-ль} \end{array} \end{array}$	а) замещения; б) окислительно-восстановительная; в) гетерогенная; г) некаталитическая; д) необратимая.

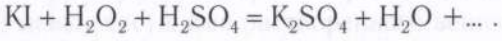
Сделайте вывод о проведенной работе.

*2. Проведите химическую реакцию между карбонатом кальция и соляной кислотой (или по выбору учителя). Попробуйте: а) ускорить; б) замедлить ход химической реакции, изменяя условия ее протекания: температуру, концентрацию исходных веществ.

*Практическая работа 3

Окислительно-восстановительные реакции

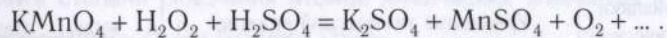
- 1. Окисление магния (алюминия) галогеном. Внесите в пробирку тонко измельченный порошок магния или алюминия (по выбору учителя) и прибавьте несколько капель иодной воды, приготовленной из аптечного спиртового раствора иода. Перемешайте смесь до появления признака реакции. Составьте уравнение реакции, укажите ее тип.
- 2. Окисление иодида калия. Поместите в пробирку раствор иодида калия объемом примерно 1 см³ и добавьте одну каплю раствора серной кислоты. Затем к приготовленному раствору добавьте по каплям при постоянном перемешивании раствор пероксида водорода до появления окраски. Опишите наблюдаемые явления. Дополните схему окислительно-восстановительной реакции:



Укажите ее тип, окислитель и восстановитель, составьте электронный баланс, расставьте коэффициенты.

3. Восстановление перманганата калия. Налейте в пробирку раствор перманганата калия объемом примерно 1 см³, отметьте окраску раствора. Добавьте к раствору 1—2 капли разбавленной серной кислоты. К полученной смеси добавляйте раствор пероксида водорода до появления признаков химической ре-

акции. Опишите наблюдаемые явления. Дополните схему окислительно-восстановительной реакции:



Укажите ее тип, окислитель и восстановитель, составьте электронный баланс, расставьте коэффициенты.

4. *Окисление аммиака.* В пробирку внесите раствор перманганата калия объемом примерно 1 см³ и 3—5 капель аммиака. Смесь слегка подогрейте. Как изменилась окраска раствора? Составьте уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до азота (пузырьки газа), а KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 (бурых осадок).

Сделайте выводы о проделанной работе.

Химия растворов

§ 33. Растворение как физико-химический процесс

Вы уже знакомы с *растворами* — *однородными системами переменного состава*. Любой раствор содержит не менее двух компонентов, один из которых *растворитель*, а другой — *растворенное вещество*.

Растворение веществ

Растворы — это не просто смеси частиц растворителя и растворенного вещества. Растворение является сложным физико-химическим процессом, при котором происходит взаимодействие частиц растворяемого вещества и растворителя. В результате контакта между частицами растворителя и растворяемого вещества последние отрываются от поверхности растворяемого вещества и благодаря диффузии распределяются в объеме растворителя. Это *физическая сторона* процесса. Одновременно происходит взаимодействие молекул растворителя с частицами растворяемого вещества — это *химическая часть* общего процесса растворения. Взаимодействие бывает настолько сильным, что приводит к образованию устойчивых продуктов.

Мы будем рассматривать в основном водные растворы. В воде могут растворяться самые разнообразные вещества. Как вам уже известно, главной причиной этого является строение молекул воды, которые представляют собой диполи благодаря наличию ковалентной полярной связи.

Тепловые явления при растворении

Растворение веществ сопровождается тепловыми эффектами. При растворении разрушаются химические связи между частицами вещества (атомами, молекулами, ионами), что требует затрат энергии. Одновременно происходит образование связей между частицами растворенного вещества и растворителя, которое сопровождается выделением энергии. При растворении газов и жидкостей теплота обычно выделяется, а при растворении некоторых твердых веществ — поглощается. *Тепловой эффект растворения веществ* является разницей между количеством теплоты, потраченной на разрыв химических связей между частицами растворяемого вещества (*эндотермический процесс*), и количеством выделившейся теплоты при взаимодействии частиц растворенного вещества и растворителя (*экзотермический процесс*):

$$Q(\text{растворения}) = -Q(\text{разрыв химических связей}) + \\ + Q(\text{образование химических связей}).$$

Например, при растворении в воде серной кислоты или гидроксида калия наблюдается сильное разогревание раствора. В этом случае количество теплоты, которое выделилось при химическом взаимодействии растворителя с растворимым веществом, значительно больше количества теплоты, которое ушло на разрыв связей в молекуле серной кислоты или разрушение кристаллической решетки гидроксида калия.

Гидраты и кристаллогидраты

Химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем (водой) приводит к образованию соединений, которые называются *гидратами*. Химические формулы гидратов записываются следующим образом: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Гидратную теорию растворов предложил русский ученый Д. И. Менделеев. Он писал: «Растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между *растворителем* и *растворенным веществом*». Этот процесс взаимодействия растворимого вещества с водой называется *гидратацией*.

Обычно образовавшиеся гидраты непрочны и легко разрушаются.

Иногда гидратные соединения настолько устойчивы, что выделяются в виде кристаллов.

Кристаллы, в состав которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода — кристаллизационной.

Так, в кристаллогидрате медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 56) с 1 моль сульфата меди(II) связано 5 моль воды, а в кристаллогидрате железного купороса — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 7 моль воды (табл. 12).

Таблица 12. Формулы и названия некоторых кристаллогидратов

Название кристаллогидрата	Химическая формула
Сода кристаллическая	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Медный купорос	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Железный купорос	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Рис. 56. Кристаллогидраты:
1 — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
3 — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

*Лабораторный опыт 4

Получение сульфата меди(II) из медного купороса

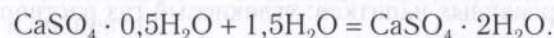
В фарфоровую чашку (или пробирку) поместите немного, на кончике шпателя, кристаллов медного купороса. Отметьте цвет кристаллов. Поставьте чашку на кольцо штатива и осторожно нагрейте ее содержимое на пламени спиртовки. Как изменился цвет кристаллов? Почему? Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнение химической реакции получения сульфата меди(II) из медного купороса.

После охлаждения кристаллов добавьте к ним 2—3 капли воды. Как изменился цвет кристаллов? Дайте объяснение этому изменению.

Очень важным и интересным кристаллогидратом является природный *гипс*. Это так называемый двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании его до 180 °С получают *алебастр*, или полуводный гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$:



Процессы гидратации лежат в основе твердения пластично-вязких масс, образующихся в результате смешивания с водой вяжущих строительных материалов: цемента, алебаstra и др. Чем большее количество кристаллизационной воды свяжется с 1 моль вещества, тем тверже и прочнее образующийся кристаллогидрат. В строительстве для получения строительного раствора нормальной вязкости массовую долю воды в смеси доводят до 30—40 %. Например, если в качестве вяжущего материала берут алебастр, то процесс образования кристаллогидрата идет по уравнению:



Из уравнения следует, что на 145 г полуводного гипса требуется 27 г воды, однако строители добавляют более 40 г. В процессе твердения поглощается 27 г, а остальная вода испаряется, образуя в твердом гипсе поры.



Способность веществ кристаллизоваться применяется как один из способов получения искусственных кристаллов. Если в насыщенный раствор поместить маленький кристаллик этого же вещества, то по мере испарения растворителя на поверхности кристаллика будет осажаться растворенное вещество и образовываться большой однородный кристалл, например медного купороса (рис. 57).

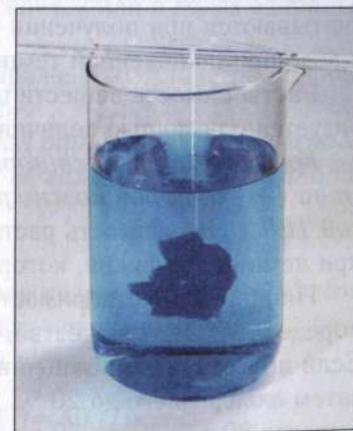


Рис. 57. Рост кристалла медного купороса

Растворимость веществ в воде

Способность веществ растворяться в воде или другом растворителе называется *растворимостью*. По растворимости все вещества, в зависимости от своей природы, делятся на три группы: *хорошо растворимые, малорастворимые, практически нерастворимые*. Абсолютно нерастворимых веществ нет. Если опустить в воду стеклянную палочку, кусочек золота или серебра, то они в ничтожно малых количествах все же растворяются в воде. Поэтому их называют практически нерастворимыми.

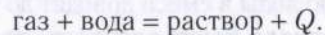
К малорастворимым веществам относят, например, сульфат кальция, диэтиловый эфир, бензол, кислород.

Растворимые, или, как мы их называли, хорошо растворимые, в воде вещества могут быть как твердыми (сахар, сульфат меди(II), гидроксид натрия), так и жидкими (спирт, уксусная кислота, серная кислота), и газообразными (хлороводород, аммиак).

Таким образом, растворимость зависит прежде всего от *природы* самого вещества.

Второй фактор, влияющий на растворимость веществ, — это *температура*. Как правило, *растворимость твердых веществ с увеличением температуры заметно возрастает*.

Растворимость газов с повышением температуры уменьшается, так как при их растворении выделяется теплота:



При повышении давления растворимость газов возрастает. Эти свойства газов учитываются при получении газированных напитков: углекислый газ растворяют в воде при пониженной температуре и повышенном давлении.

Растворимость веществ при различных температурах количественно характеризуется с помощью величины *коэффициента растворимости*.

Коэффициент растворимости (s) — это максимальная масса вещества (г), которое можно растворить при данной температуре в воде массой 100 г. Зависимость растворимости веществ от температуры можно показать при помощи графиков, которые называют *кривыми растворимости* (рис. 58).

По кривым растворимости производят различные расчеты. Например, можно определить массу вещества, которое выпадает из раствора при его охлаждении. Если приготовить насыщенный при 50 °С раствор нитрата калия в 100 г воды, а затем охладить его до 20 °С, то по кривой растворимости видно, что из раствора выпадет 80 г — 30 г = 50 г соли.

Процесс выделения твердого вещества из раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. Кристаллизация играет огромную роль в приро-

де: приводит к образованию некоторых минералов, имеет большое значение в процессах, протекающих в почвах.

На основе кристаллизации в химии распространен метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

Способы выражения состава растворов

Одной из главных характеристик любого раствора является его состав. Состав растворов выражают различными способами.

Массовая доля растворенного вещества — величина, равная отношению массы вещества к массе раствора. Например, если в растворе массой 200 г содержится растворенное вещество массой 40 г, то его массовая доля равна:

$$\begin{aligned} \omega(\text{вещества}) &= \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} = \\ &= \frac{40 \text{ г}}{200 \text{ г}} = 0,20, \text{ или } 20 \%. \end{aligned}$$

Массовая доля — величина безразмерная, выражается или в долях единицы, или в процентах.

В химии широко пользуются таким способом выражения состава растворов, как *молярная концентрация вещества в растворе*.

Молярная концентрация — это величина, равная отношению химического количества n (моль) растворенного вещества к объему V (дм³) раствора:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Пример 1. В растворе объемом 2 дм³ содержится гидроксид натрия массой 0,8 г. Рассчитайте молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе.

1. Вычисляем химическое количество гидроксида натрия:

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}; n(\text{NaOH}) = \frac{0,8 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль}.$$

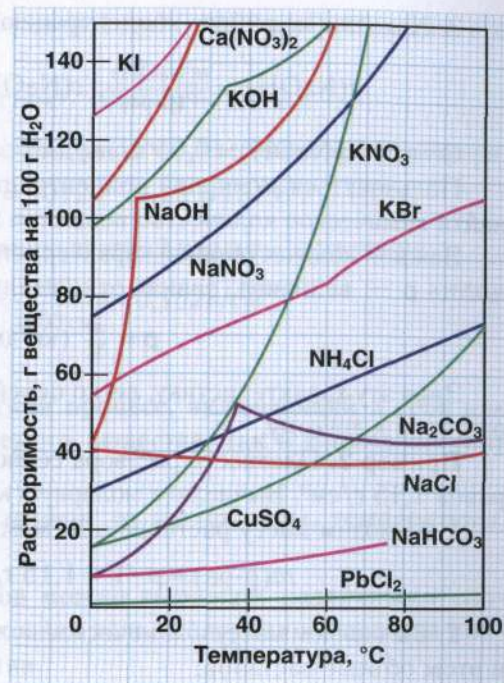


Рис. 58. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры

2. Находим молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V(\text{р-ра})}; c(\text{NaOH}) = \frac{0,02 \text{ моль}}{2 \text{ дм}^3} = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Пользоваться молярной концентрацией удобно, так как с ее помощью легко найти химическое количество вещества в определенном объеме раствора.

Важной количественной характеристикой раствора является также его *плотность* ρ — величина, равная отношению массы данного раствора к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (кг/дм}^3 \text{ или г/см}^3\text{)}.$$

Зная эту характеристику, легко перейти от одного способа выражения состава раствора к другому.

Пример 2. Плотность раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 20 % равна $1,15 \text{ г/см}^3$. Вычислите молярную концентрацию серной кислоты в растворе.

1. Находим массу раствора объемом 1 дм^3 (1000 см^3):

$$m(\text{р-ра}) = \rho \cdot V = 1,15 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1150 \text{ г}.$$

2. Вычисляем массу и химическое количество растворенного вещества (H_2SO_4) в этом объеме раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1150 \cdot 0,2 = 230 \text{ г}.$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{230 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} \approx 2,35 \text{ моль}.$$

3. Определяем молярную концентрацию H_2SO_4 :

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{р-ра})} = \frac{2,35 \text{ моль}}{1 \text{ дм}^3} = 2,35 \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,35 \text{ моль/дм}^3$.

Еще одним способом выражения состава растворов является *массовая концентрация вещества в растворе* (T).

Массовая концентрация вещества в растворе (T) (г/см^3) — величина, численно равная отношению массы растворенного вещества (X) к объему раствора (V) и выражается в кг/дм^3 или г/см^3 :

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(\text{р-ра})} \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Пример 3. Определите массовую концентрацию азотной кислоты в растворе, в котором массовая доля HNO_3 равна 15 %, а плотность раствора составляет $1,012 \text{ г/см}^3$.

1. Предположим, объем раствора равен 1 дм^3 (1000 см^3). Находим его массу:

$$m(\text{р-ра}) = \rho \cdot V = 1,012 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1012 \text{ г}.$$

2. Вычисляем массу растворенного вещества (HNO_3) в этом объеме раствора:

$$m(\text{HNO}_3) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{HNO}_3) = 1012 \text{ г} \cdot 0,15 = 151,8 \text{ г} \approx 152 \text{ г}.$$

3. Определяем массовую концентрацию азотной кислоты в растворе:

$$T(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{V(\text{р-ра})} = \frac{152 \text{ г}}{1000 \text{ см}^3} = 0,152 \text{ г/см}^3.$$

Ответ: $0,152 \text{ г/см}^3$.



Растворение — физико-химический процесс, включающий в себя как разрушение структуры растворяемого вещества, так и взаимодействие его частиц с растворителем.

Растворимость веществ в воде зависит от их природы, температуры, давления.

Количественный состав растворов можно выражать различными способами. Наиболее известные: массовая доля, молярная и массовая концентрации растворенного вещества.

Вопросы и задания

1. По графику растворимости найдите растворимость хлорида аммония при 20°C , 50°C , 70°C .

2. Растворимость нитрата свинца(II) при 20°C составляет $52,2 \text{ г}$ на 100 г воды. Какую массу этой соли можно растворить в воде массой 350 г ?

3. В воде массой 65 г растворили хлорид кальция массой 15 г . Рассчитайте массовую долю, массовую и молярную концентрации вещества в растворе, если плотность его равна $1,2 \text{ г/см}^3$.

4. В растворе объемом 3 дм^3 содержится гидроксид натрия: а) химическим количеством $0,6 \text{ моль}$; б) массой 120 г . Рассчитайте молярную и массовую концентрации NaOH в растворе.

5. Чего больше по массе в кристаллической соде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — воды или безводной соли карбоната натрия?

6*. Для обработки растений необходимо приготовить раствор с массовой долей железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, равной 2 %. Рассчитайте массу железного купороса и массу воды, которые необходимо взять для приготовления такого раствора массой 1 кг . Определите массу безводного сульфата железа(II), которым можно заменить эту массу железного купороса.

7*. Рассчитайте объем раствора хлорида кальция с молярной концентрацией CaCl_2 $0,1 \text{ моль/дм}^3$, который можно приготовить из раствора этого же вещества объемом 500 см^3 с массовой долей CaCl_2 10 % и плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$.

§ 34. Электролитическая диссоциация веществ в растворах

Вам уже хорошо известно, что существуют вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Такие вещества называют *электролитами*. К электролитам относятся соли, щелочи, кислоты, т. е. соединения с ионным и ковалентным полярным типами химической связи.

Причина электропроводности растворов заключается в том, что при растворении под влиянием полярных молекул воды электролиты распадаются, т. е. *диссоциируют* на положительно и отрицательно заряженные частицы — *ионы*. Эти ионы являются переносчиками электрического тока в растворах.

Теория, объясняющая электропроводность растворов, была первоначально предложена шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. Однако эта теория не могла объяснить наличие тепловых эффектов при растворении, роль молекул растворителя и другие явления. В дальнейшем она была развита на основе учения о строении атомов и химической связи другими учеными. Русский ученый И. А. Каблуков в дополнителю теорию электролитической диссоциации положением о взаимодействии ионов с молекулами воды с образованием неустойчивых гидратов, чем увязал ее с гидратной теорией Д. И. Менделеева о взаимодействии растворенного вещества и растворителя.

Сущность теории электролитической диссоциации с современной точки зрения можно свести к следующему основному положению.

! Электролиты в растворах и расплавах распадаются (диссоциируют) на разноименно заряженные частицы — ионы.

Диссоциация электролитов с ионным и ковалентным типами химической связи протекает по-разному.

Диссоциация соединений с ионным типом связи

В основе строения ионных соединений находится ионная кристаллическая решетка. Разрушение кристаллов происходит под воздействием полярных молекул воды (рис. 59).

Особенностью диссоциации ионных соединений является то, что в этих веществах имеются уже готовые ионы и диполям воды остается только разрушить ионный кристалл.

К электролитам с ионным типом связи относятся основания и соли.

Основания диссоциируют в водных растворах на гидроксид-ионы и ионы металла. На-

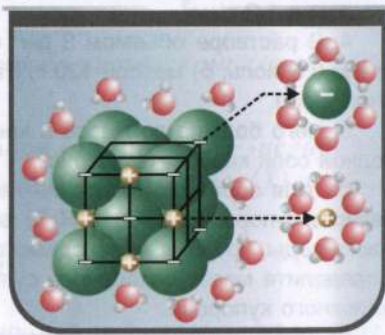
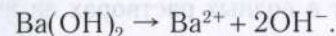
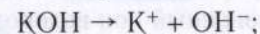
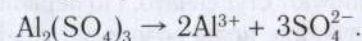
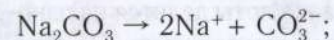


Рис. 59. Разрушение кристалла под действием молекул воды

пример, растворимые в воде основания, которые, как вы знаете, называются щелочами, диссоциируют следующим образом:



Соли диссоциируют в водных растворах на ионы металлов и кислотных остатков в результате разрушения водой их ионных кристаллов:



Диссоциация соединений с ковалентным полярным типом связи

Кислоты относятся к веществам, в молекулах которых атомы связаны ковалентными полярными связями. Говоря об электролитах с таким типом связи, мы будем иметь в виду только растворимые органические и неорганические кислоты.

Кислоты имеют молекулярное строение, и готовых ионов в них нет, но, как правило, все молекулы кислот полярные. Особенностью диссоциации кислот является то, что диполи воды притягиваются к разноименно заряженным концам полярной молекулы кислоты, а затем как бы растягивают ее до образования ионов (рис. 60).

Образовавшийся при диссоциации кислот ион водорода гидратируется молекулой воды и при этом образуется сложный ион $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$, или H_3O^+ , — *ион гидроксония*. Установлено, что механизм возникновения ковалентной связи в ионе гидроксония донорно-акцепторный:

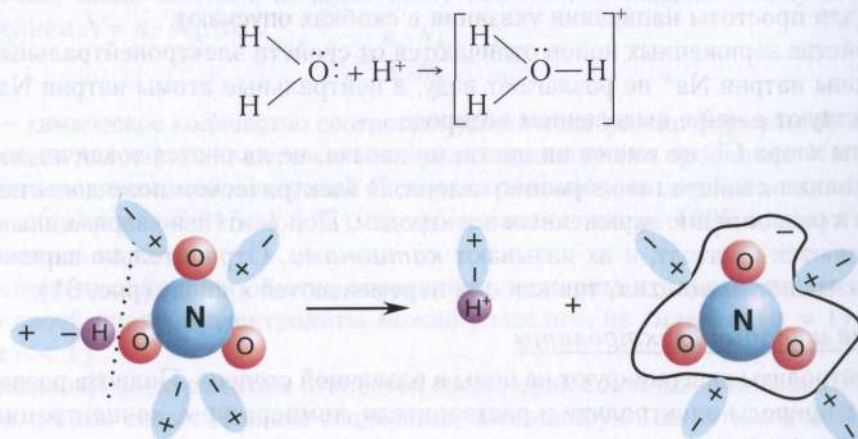
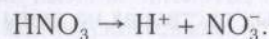


Рис. 60. Схема диссоциации азотной кислоты HNO_3

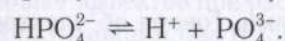
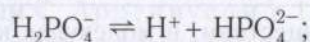
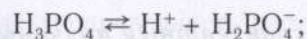
Молекула воды — донор электронной пары, ион водорода — ее акцептор.

Однако в дальнейшем для упрощения записей в уравнениях ионных реакций мы будем записывать гидратированный ион водорода просто как H^+ .

Кислоты диссоциируют в водных растворах на ионы водорода и кислотных остатков:

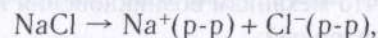


По числу атомов водорода кислоты делятся на одно-, двух-, трехосновные. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. По первой ступени диссоциация протекает обычно легко, последующие ионы водорода отщепляются менее активно:



Свойства ионов отличаются от свойств атомов и молекул, потому что они обладают различным электронным строением.

Ионы, как известно, образуются в результате отдачи или присоединения электронов атомами, что и является причиной наличия заряда у ионов. Так же, как ионы водорода, все ионы в водных растворах *гидратируются*, т. е. взаимодействуют с молекулами воды. Гидратация отчасти затрудняет обратное соединение ионов (*ассоциацию*). Гидратированные ионы имеют как постоянное, так и переменное число молекул воды. При написании формул гидратированных ионов их можно обозначать:



однако для простоты написания указания в скобках опускают.

Свойства заряженных ионов отличаются от свойств электронейтральных атомов. Ионы натрия Na^+ не разлагают воду, а нейтральные атомы натрия Na^0 взаимодействуют с ней с выделением водорода.

Ионы хлора Cl^- не имеют ни цвета, ни запаха, не являются токсичными, т. е. не проявляют свойств газообразного хлора. В электрическом поле ионы перемещаются к разноименно заряженным электродам. Положительно заряженные ионы направляются к катоду, и их называют *катионами*. Отрицательно заряженные ионы называют *анионами*, так как они перемещаются к аноду (рис. 61).

Сильные и слабые электролиты

Электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Полнота распада зависит от природы электролита и растворителя, температуры, концентрации растворенного вещества.

Количественно диссоциация характеризуется *степенью диссоциации* α .

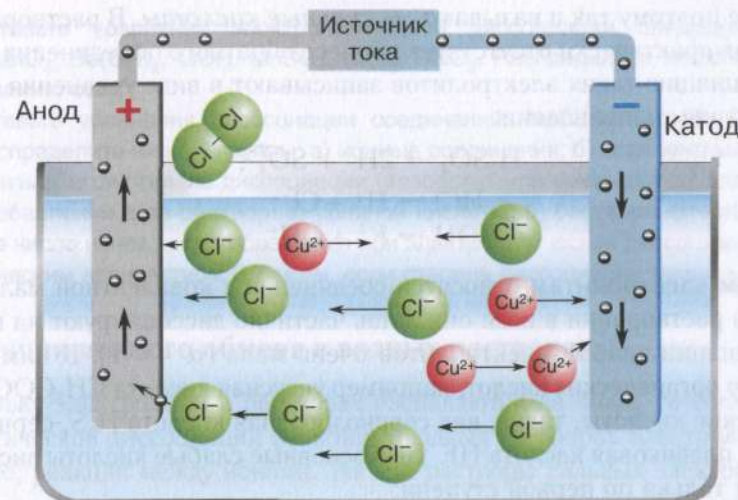


Рис. 61. Движение ионов в растворе под действием электрического поля



Степень диссоциации — величина, равная отношению числа распавшихся на ионы молекул (или формульных единиц (ФЕ)) к общему числу растворенных молекул (или ФЕ):

$$\alpha = \frac{N_d (\text{число продиссоциировавших молекул или ФЕ})}{N_o (\text{общее число растворенных молекул или ФЕ})}.$$

Так как число частиц и их химическое количество связаны между собой соотношением $N = n \cdot N_A$, то

$$\alpha = \frac{n_d \cdot N_A}{n_o \cdot N_A} = \frac{n_d}{n_o},$$

где n — химическое количество соответствующих молекул или формульных единиц.

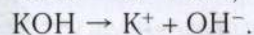
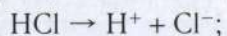
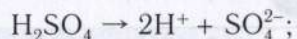
Степень диссоциации выражается в долях единицы или процентах. Например, если степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ равна $0,015$ ($1,5\%$), то это означает, что из 1000 молекул только 15 распалось на ионы.

Степень диссоциации обычно определяют экспериментальным путем.

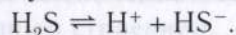
По своей природе электролиты можно разделить на *сильные* ($\alpha \approx 1$) и *слабые* ($\alpha \ll 1$).

К **сильным электролитам** относятся соединения с ионным и ковалентным полярным типами связи. Ионные соединения диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков (соли) или гидроксид-ионы (щелочи). Сильными электролитами с ковалентным типом связи являются кислоты: серная, соляная, азот-

ная, которые поэтому так и называют — *сильные кислоты*. В растворах сильных электролитов практически отсутствует процесс обратного объединения ионов, поэтому диссоциацию таких электролитов записывают в виде уравнения распада со стрелкой в одном направлении:

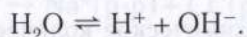


К **слабым электролитам** относятся соединения с ковалентной малополярной связью. При растворении в воде они лишь частично диссоциируют на ионы. Степень диссоциации слабых электролитов очень мала ($\alpha \ll 1$). К ним относятся большинство органических кислот, например уксусная кислота CH_3COOH , многие неорганические кислоты, такие, как сероводородная кислота H_2S , сернистая кислота H_2SO_3 , плавиковая кислота HF . Двухосновные слабые кислоты диссоциируют практически только по первой ступени:



В растворах слабых электролитов непрерывно протекает процесс диссоциации молекул на ионы и обратный процесс объединения ионов в молекулы. Между этими двумя процессами устанавливается динамическое равновесие.

Таким образом, можно сказать, что диссоциация слабых электролитов — *процесс обратимый*. Степень диссоциации таких электролитов растёт с уменьшением концентрации раствора, так как уменьшается вероятность встречи ионов в растворе. Слабым электролитом является вода:



Степень диссоциации воды при 25 °С равна примерно $1 \cdot 10^{-7}$. Это означает, что только одна ее молекула из десяти миллионов распадается на ионы.



Ионы имеют свойства, отличные от свойств атомов и молекул.

Электролиты — это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Они делятся на сильные и слабые.

Количественной характеристикой электролитической диссоциации является степень диссоциации.

Вопросы и задания

1. Каким образом можно усилить диссоциацию (сместить равновесие вправо) уксусной кислоты?

2. Чему равна степень диссоциации некоторого электролита, если из вещества химическим количеством 2 моль распалось на ионы примерно 1,4 моль?

3. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих веществ: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, LiOH , MnSO_4 , AlCl_3 , HNO_2 . Распределите их по классам: кислоты, основания, соли.

4. Составьте уравнения диссоциации соединений: NaCl , KNO_3 , HI , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Распределите их на 2 группы: а) ионные соединения; б) ковалентные соединения.

5*. Как изменится степень диссоциации (возрастет или уменьшится) плавиковой кислоты при добавлении в ее раствор: а) соляной кислоты; б) раствора фторида натрия?

6. Какое число ионов калия образуется при электролитической диссоциации карбоната калия химическим количеством 2,7 моль, если степень диссоциации принять равной 0,9?

§ 35. Реакции ионного обмена в водных растворах

Поскольку электролиты в растворах распадаются на ионы, то согласно теории электролитической диссоциации реакции в водных растворах электролитов — это, как правило, реакции между ионами. Так как растворы сильных электролитов практически не содержат недиссоциированных молекул, а только анионы и катионы, то логично предположить, что они и будут взаимодействовать между собой. Химические реакции между ионами в растворах электролитов называются *ионными реакциями*.

Такие реакции обычно относятся к *обменному* типу, поэтому их часто еще называют *реакциями ионного обмена*.

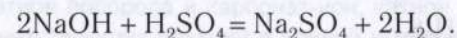
Реакции ионного обмена в растворах электролитов протекают только в том случае, если образуются *труднорастворимые* вещества (осадки), *газообразные* или *малодиссоциированные* вещества. К последним обычно относят воду H_2O и другие слабые электролиты, например H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 и др.

Уравнения таких процессов составляют либо в обычном (молекулярном) виде, либо в *полном ионном* или *сокращенном ионном виде*. При этом сумма электрических зарядов ионов левой и правой частей уравнения химической реакции должны быть равны.

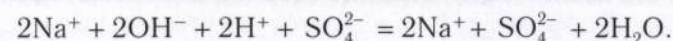
Составление уравнений ионных реакций

Составление уравнений в ионном виде требует соблюдения определенного порядка действий.

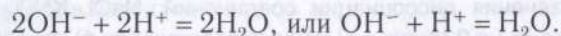
1. Составляем уравнение реакции в молекулярном виде, расставляем коэффициенты:



2. Переписываем это уравнение в ионном виде, изображая сильные электролиты в виде ионов, а малодиссоциированное полученное вещество — воду — в молекулярном:



3. Исключаем из обеих частей уравнения не участвующие в реакции ионы и записываем сокращенное ионное уравнение, которое и отображает сущность химической реакции:

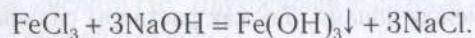


4. Делаем вывод, что *сущность данной реакции заключается в связывании катионов водорода гидроксид-ионами, приводящем к образованию малодиссоциированного вещества — воды.*

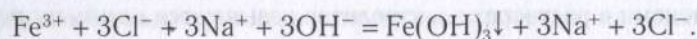
Если в результате реакции получается осадок, обозначаем это стрелкой, направленной вниз (\downarrow), если газ — стрелкой, направленной вверх (\uparrow).

Пример 1. Составьте молекулярное и ионное уравнения химической реакции растворов хлорида железа(III) и гидроксида натрия.

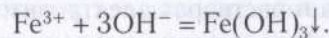
Составляем молекулярное уравнение реакции:



Составляем ионное уравнение реакции:

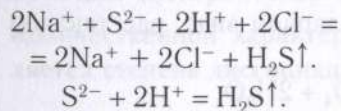
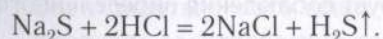


Записываем сокращенное ионное уравнение реакции:



В результате связывания ионов Fe^{3+} и трех гидроксид-ионов OH^- образовался осадок нерастворимого основания гидроксида железа(III) (рис. 62).

Пример 2. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции между раствором сульфида натрия и соляной кислотой.



Образование газообразного продукта реакции сероводорода — это результат взаимодействия катионов водорода и сульфид-аниона.



Рис. 62. Образование осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$

*Лабораторный опыт 5

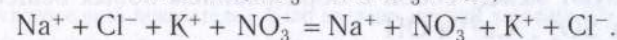
Реакции ионного обмена

1. Проведите реакцию нейтрализации между соляной кислотой и раствором гидроксида кальция. Составьте уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде. (Реакция нейтрализации проводится в присутствии индикатора.)

2. К раствору сульфата меди(II) прибавьте несколько капель раствора гидроксида натрия. Наблюдаете ли вы образование осадка? Составьте уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

3. Получите углекислый газ, прибавив к раствору карбоната натрия раствор серной кислоты. Составьте уравнение реакции в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

Пример 3. Установите, взаимодействуют ли между собой растворы хлорида натрия и нитрата калия.



Сокращенное ионное уравнение составить невозможно, так как соединения ионов не происходит и реакция не протекает.

Ионными уравнениями можно выражать любые химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Знание условий протекания реакций очень важно для характеристики свойств веществ, получения газов, нерастворимых веществ, нейтрализации кислот и оснований, прогнозирования возможности протекания реакций.



При взаимодействии растворов двух разных электролитов химическая реакция возможна только при связывании ионов с образованием газа, осадка или слабого электролита.

Вопросы и задания

1. Пользуясь таблицей растворимости, подберите анионы, которые могут связать в нерастворимые соединения катион Ca^{2+} .

2. Какие из пар ионов будут связываться между собой с образованием малодиссоциирующих веществ: сульфат-ион и катион бария, катион калия и гидроксид-ион, катион серебра(I) и ион хлора, катион водорода и карбонат-ион, катион натрия и нитрат-ион? Составьте уравнения соответствующих реакций в ионной и молекулярной форме.

3. На основании сокращенного ионного уравнения составьте три молекулярных уравнения реакций ионного обмена: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

4. Хватит ли раствора хлорида бария массой 250 г с массовой долей 0,2 для полного связывания сульфат-анионов из раствора сульфата натрия массой 200 г с массовой долей соли 0,1?

5*. Рассчитайте массу раствора азотной кислоты с массовой долей 0,2, который потребуется для полной нейтрализации гидроксида бария из раствора объемом 85 см³ с массовой концентрацией щелочи 0,04 г/см³.

6*. Какая окраска лакмуса будет в растворе, полученном при сливании растворов, содержащих гидроксид кальция химическим количеством 0,6 моль и фосфорную кислоту химическим количеством 0,1 моль?

§ 36. Кислоты, основания, соли в свете теории электролитической диссоциации

Раствор каждого вещества обладает определенными свойствами. Если учитывать, что в растворах электролитов преобладают ионы, на которые диссоциирует электролит, то логично, что свойства растворов — это свойства данных ионов. Некоторые ионы в растворах очень легко обнаружить. Например, катионы серебра(I) Ag⁺ хорошо связываются с анионами хлора Cl⁻ с образованием белого творожистого осадка хлорида серебра(I) AgCl.

Взаимодействуют между собой с образованием новых веществ такие пары ионов, как Ba²⁺ и SO₄²⁻, Cu²⁺ и OH⁻.

Однако ионы в растворах можно обнаружить не только по их связыванию другими ионами. Катионы водорода и гидроксид-ионы определяют при помощи *индикаторов*. Как вы уже хорошо знаете, в присутствии кислот (катионов водорода) лакмус изменяет окраску на красную, метилоранж — на малиновую.

Щелочи (гидроксид-ионы) изменяют окраску фенолфталеина на малиновую, метилоранжа — на желтую, лакмуса — на синюю.

Дистиллированная вода окраску индикаторов не изменяет, хотя ее молекулу можно представить как продукт связывания ионов H⁺ и OH⁻. Измерения электропроводности воды показали, что она относится к очень слабым электролитам, в 1 дм³ ее при 25 °С концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и составляют по 10⁻⁷ моль/дм³.

Водородный показатель

Концентрации ионов H⁺ и OH⁻ в воде и любом водном растворе взаимосвязаны. Увеличение концентрации ионов H⁺ (например, при добавлении кислоты) вызывает уменьшение концентрации ионов OH⁻ и наоборот.

Растворы, в которых концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, называют *нейтральными*. Если концентрация ионов водорода больше: $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, то среда в растворе *кислотная*, если меньше: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, — раствор *щелочной*, так как концентрация гидроксид-ионов будет больше.

Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов водорода H⁺. Однако выражать такими цифрами, как 10⁻⁸ моль/дм³ или 10⁻⁴ моль/дм³, концентрацию ионов водорода неудобно, и в химии применяют *водородный показате-*

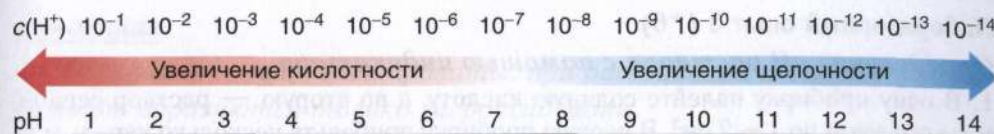


Рис. 63. Шкала значений pH среды

тель pH, который численно равен показателю степени молярной концентрации (десятичному логарифму), взятому с противоположным знаком:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+).$$

Например, при молярной концентрации ионов H⁺, равной 10⁻⁵ моль/дм³, pH равен 5, а при 10⁻⁸ моль/дм³ pH равен 8. Водородный показатель характеризует кислотность или щелочность раствора. Для воды при 25 °С $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Чем pH меньше 7, тем больше кислотность раствора. Чем pH больше 7, тем больше щелочность раствора. При pH = 7 среда нейтральная. Это означает, что молярные концентрации ионов водорода H⁺ и гидроксид-ионов OH⁻ равны (рис. 63).



Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Серенсеном в 1909 г. Буква p — начальная буква датского слова «потенц» — сила, а буква H — символ водорода.

Величина pH играет большую роль в промышленности, химических и биологических процессах. Большинство из них может протекать только при определенной кислотности среды. Например, для нормального развития растений необходимо уменьшать повышенную кислотность почв их известкованием. На молочных комбинатах свежесть молока определяется также величиной pH.

В человеческом организме различные жидкости имеют разную величину pH: желудочный сок — 1,7 (сильнокислотная среда), кровь — 7,4 (слабощелочная среда), слюна — 6,9 и слезы — 7,0 (нейтральная). Величина pH является показателем состояния здоровья человека.

Величина pH измеряется в лаборатории при помощи индикаторов, их окраска потом сравнивается со специальной pH-шкалой (рис. 64). В научных исследованиях, в производственной практике величину pH определяют с помощью специальных приборов, которые так и называют — *pH-метры* (рис. 65).

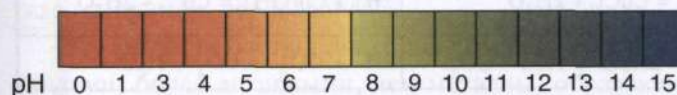


Рис. 64. Окраска универсальной индикаторной бумаги при различных значениях pH среды



Рис. 65. pH-Метр

Лабораторный опыт 3 (*6)

Определение pH раствора с помощью индикатора

1. В одну пробирку налейте соляную кислоту, а во вторую — раствор серной кислоты объемом по 1—2 см³. В первую пробирку прибавьте несколько капель метилоранжа, а во вторую — лакмуса. Обратите внимание на изменение окраски индикаторов под воздействием растворов кислот. Это подтверждает наличие ионов водорода, т. е. кислотной среды. Следовательно, pH в данных растворах будет ... 7.

2. В две пробирки налейте раствор гидроксида натрия по 1—2 см³. В одну пробирку прибавьте несколько капель фенолфталеина, а во вторую — лакмуса. Обратите внимание на изменение окраски индикаторов под воздействием раствора щелочи. Это подтверждает наличие гидроксид-ионов, т. е. щелочной среды. Следовательно, pH в данном растворе будет ... 7.

Большинство химических реакций между кислотами, основаниями и солями протекают в растворах. Это реакции между ионами. Рассмотрим, какие ионы определяют свойства веществ основных классов неорганических соединений.

Кислоты

Кислоты — это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода.

Таким образом, мы можем сказать, что свойства кислот обусловлены реакциями, в которые вступают катионы водорода. Обнаружить ионы водорода в растворе кислоты можно при помощи индикаторов. Лакмус в растворах кислот меняет фиолетовый цвет на красный, метилоранж — также на красный, в чем вы убедились, проведя лабораторный опыт. Кислоты также вступают в химические реакции с металлами, стоящими в ряду активности до водорода, основными оксидами, основаниями и солями, образованными более слабыми кислотами.

Рассмотрим эти свойства на примере серной и соляной кислот (табл. 13).

Таблица 13. Химические свойства кислот

Реагент	Молекулярное уравнение	Ионное уравнение
Металл	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + \text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
Основной оксид	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}^+ + \text{CuO} = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
Щелочь	$\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
Нерастворимое основание	$2\text{HCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Соль	$2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Вывод: свойства кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации обусловлены наличием в их растворах катионов водорода H^+ .

Основания

Основания — это электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

Основания, растворимые в воде, как известно, называют щелочами. При электролитической диссоциации они образуют отрицательно заряженные гидроксид-ионы OH^- .

Присутствие щелочей в растворах обнаруживается при помощи индикаторов. Фенолфталеин в растворах щелочей — малиновый, лакмус — синий, метилоранж — желтый.

Изменение окраски лакмуса из фиолетовой в синюю происходит в интервале pH от 8 до 14.

Щелочи — очень активные вещества, они вступают в химические реакции со многими простыми и сложными веществами. Рассмотрим некоторые из этих реакций (табл. 14).

Таблица 14. Химические свойства щелочей

Реагент	Молекулярное уравнение	Ионное уравнение
Кислотный оксид	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Соль	$2\text{KOH} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl}$	$2\text{OH}^- + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}(\text{OH})_2$
Кислота	$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$

Вывод: свойства щелочей с точки зрения теории электролитической диссоциации обусловлены наличием в их растворах гидроксид-ионов OH^- .

Соли

Соли — это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов и анионы кислотных остатков.

Свойства солей обусловлены способностью катионов металлов и анионов кислотных остатков связываться с ионами, противоположными по заряду, с образованием осадков, т. е. нерастворимых солей и оснований или более слабых кислот, которые могут разлагаться (например, угольная кислота) или выделяться в виде газа (например, сероводород).

Это реакции растворимых солей между собой, со щелочами, кислотами, металлами, более активными, чем металлы, образующие соль (табл. 15). Реакция с металлами протекает в растворах и расплавах и относится к окислительно-восстановительным.

Таблица 15. Химические свойства солей

Реагент	Молекулярное уравнение	Ионное уравнение
Металл	$\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 = \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$
Кислота	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Соль	$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
Щелочь	$\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$

Вывод: свойства солей с точки зрения теории электролитической диссоциации обусловлены наличием в их растворах катионов металлов и анионов кислотных остатков, их образующих.



Свойства растворов электролитов обусловлены ионами, образующимися при их диссоциации.

Свойства кислот в водных растворах обусловлены ионами водорода, образующимися при диссоциации кислот.

Свойства оснований в водных растворах обусловлены гидроксид-ионами.

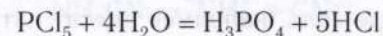
Кислотный и основной характер растворов характеризуется водородным показателем pH.

Вопросы и задания

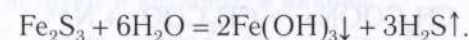
1. С какими веществами будет вступать в химическое взаимодействие серная кислота? Составьте три уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде.
2. Какой величины (больше или меньше 7) будет pH раствора, если в химическую реакцию вступила серная кислота с избытком гидроксида натрия?
- 3*. Хватит ли раствора фосфорной кислоты массой 200 г с массовой долей кислоты 0,15 для полной нейтрализации гидроксида калия в растворе объемом 300 см³ с массовой концентрацией KOH 0,05 г/см³? Какая величина pH (больше или меньше 7) будет в растворе после реакции?
4. Рассчитайте массу карбоната натрия, необходимого для осаждения всех ионов кальция из раствора хлорида кальция массой 260 г с массовой долей 0,1.
5. Смешали раствор, содержащий серную кислоту химическим количеством 2 моль, и раствор, содержащий гидроксид калия химическим количеством 5 моль. Какая среда в растворе будет по окончании реакции?
- 6*. В растворе фтороводородной кислоты число непродиссоциировавших молекул в два раза больше суммы чисел ионов водорода и фторид-ионов. Укажите pH раствора, если исходная концентрация кислоты равна 0,05 моль/дм³.

* § 37. Гидролиз солей

Вода является не только универсальным растворителем, но и активным реагентом, способным разлагать растворимые вещества, действуя на них как кислота:



или как основание:



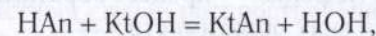
Обменные реакции взаимодействия растворенных веществ с водой называются *гидролизом*.

Слово «гидролиз» происходит от греческих слов: «гидро» — вода и «лизис» — разложение.

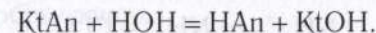
Опыт показывает, что растворы средних солей (т. е. не содержащих ионов H⁺ или OH⁻) могут иметь не только нейтральную, но и кислую или щелочную среду, хотя в их составе нет ионов, обуславливающих такую среду. Эти факты объясняются взаимодействием солей с водой. Такие процессы, как и обычные реакции солей с кислотами или основаниями, происходят по обменному механизму.

Поскольку соли в растворе находятся в виде ионов, то очевидно, что с водой взаимодействуют именно ионы.

Любую соль можно представить как продукт процесса нейтрализации кислоты (HAn) основанием (KtOH):



где Kt — катион, а An — анион. Следовательно, гидролиз солей — это процесс, обратный реакции нейтрализации. **Необходимым условием** его протекания является образование слабого электролита — слабой кислоты или слабого основания:



Гидролиз соли — это обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих частиц.

Условно разделив кислоты и основания на *сильные* и *слабые*, нетрудно убедиться в том, что при образовании солей возможны четыре варианта сочетания взаимодействующих кислот и оснований:

- 1) соль сильного основания и сильной кислоты;
- 2) соль сильного основания и слабой кислоты;
- 3) соль слабого основания и сильной кислоты;
- 4) соль слабого основания и слабой кислоты.

Рассмотрим, как эти соли могут взаимодействовать с водой.

Соли сильного основания и сильной кислоты (NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и др.) гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут при взаимодействии с во-

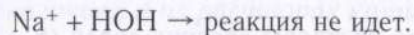
дой образовать слабые электролиты. Ионы H^+ и OH^- из воды не высвобождаются, и среда раствора будет нейтральной ($\text{pH} = 7$).

Соли сильного основания и слабой кислоты (KCN , Na_2CO_3 , Na_2S , CH_3COONa и др.) **подвергаются гидролизу по аниону.**

При растворении в воде соль, например ацетат натрия CH_3COONa , диссоциирует на ионы:



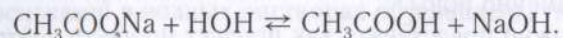
Из двух видов образовавшихся ионов ионы натрия взаимодействовать с водой не будут, так как продуктом такого взаимодействия был бы гидроксид натрия NaOH , являющийся сильным электролитом:



Ацетат-анионы CH_3COO^- при взаимодействии с водой образуют слабый электролит, каким является уксусная кислота:



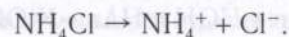
Освободившиеся гидроксид-ионы и обуславливают **щелочную среду** раствора ($\text{pH} > 7$). Уравнение гидролиза этой соли в молекулярной форме:



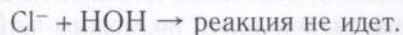
Для большинства солей гидролиз — процесс обратимый, поэтому в уравнениях реакций гидролиза ставится знак обратимости « \rightleftharpoons ».

Соли слабого основания и сильной кислоты (NH_4Cl , AlCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и др.) **подвергаются гидролизу по катиону.**

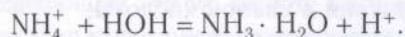
При растворении в воде соль, например хлорид аммония NH_4Cl , диссоциирует на ионы:



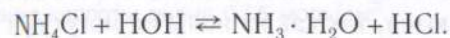
Из двух видов образовавшихся ионов ионы хлора взаимодействовать с водой не будут, так как продуктом такого взаимодействия был бы сильный электролит — соляная кислота:



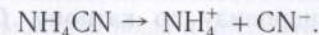
Ионы аммония NH_4^+ при взаимодействии с водой образуют слабый электролит $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



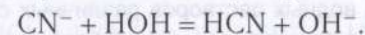
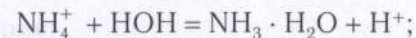
При этом высвобождаются ионы водорода H^+ , которые и обуславливают **кислую среду** раствора ($\text{pH} < 7$). Уравнение реакции гидролиза этой соли в молекулярной форме:



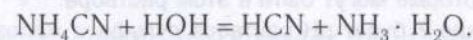
К солям **слабого основания и слабой кислоты** относятся соли типа NH_4CN , Al_2S_3 , AgF и др. Рассмотрим, как протекает их гидролиз на примере цианида аммония. Уравнение диссоциации соли:



С водой взаимодействуют и катионы, и анионы:



Суммируя эти два процесса и учитывая, что образующиеся ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга с образованием молекулы воды, можно записать уравнение гидролиза соли в молекулярной форме:



Характер среды растворов таких солей определяется не образующимися ионами H^+ или OH^- , а тем, какой из двух слабых электролитов является более сильным. И гидрат аммиака, и циановодородная кислота являются слабыми электролитами, однако гидрат аммиака диссоциирует несколько сильнее, чем HCN , поэтому в растворе образуется больше гидроксид-ионов, которые обуславливают щелочную среду, $\text{pH} > 7$.

Гидролиз солей — частный случай распространенного в природе явления гидролиза как неорганических, так и органических соединений. Гидролиз белков, жиров и углеводов — одна из важнейших составных частей усвоения продуктов питания организмами. В неживой природе гидролиз — один из процессов, в результате которого происходит разрушение одних горных пород и образование других, в том числе и почвообразующих.

*Лабораторный опыт 7

Гидролиз солей. Испытание растворов солей индикатором

В растворы солей — сульфата калия, карбоната натрия, сульфата алюминия — опустите индикаторные бумажки. Обратите внимание, изменилась ли окраска каждой бумажки в растворе. Сравните окраски с индикаторной шкалой. Чему равен pH этих растворов? Больше или меньше 7? Чем объясняется щелочная или кислая среда растворов? Составьте уравнения реакций гидролиза данных солей.



Гидролиз соли — это обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих частиц.

Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, в реакции гидролиза не вступают.

Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, подвергаются гидролизу по аниону. Среда растворов — щелочная.

Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, подвергаются гидролизу по катиону. Среда в их растворах — кислая.

Вопросы и задания

1. От чего зависит среда водных растворов различных солей?

2. Из предложенного перечня выберите соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой: сульфат калия, карбонат лития, фосфат кальция, нитрат цинка, сульфит натрия.

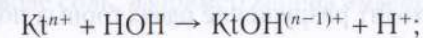
3. В растворе соли окраска лакмуса изменилась на синюю. Предложите 2—3 варианта формул солей, которые могут быть в этом растворе.

4. Больше или меньше 7 будет pH раствора сульфата железа(II) с учетом того, что данная соль подвергается гидролизу?

5. Вычислите массу соли, которая образуется при пропускании углекислого газа объемом 4,48 дм³ (н. у.) через раствор гидроксида натрия массой 120 г с массовой долей NaOH 0,2. Будет ли масса полученной соли в растворе соответствовать расчетной? Если нет, объясните почему.

* § 38. Гидролиз солей, содержащих многозарядные катионы и анионы

Как уже было сказано, гидролиз солей качественно можно рассматривать как результат ион-дипольного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой (диполями воды) и упрощенно представить следующими схемами:



Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $KtOH^{(n-1)+}$ и $HAn^{(m-1)-}$. Чем больше заряд и меньше радиус ионов соли, тем сильнее их электростатическое взаимодействие с водой, слабее диссоциация образующихся частиц $KtOH^{(n-1)+}$ и $HAn^{(m-1)-}$ и в большей степени происходит гидролиз.

Влияние на молекулы воды невелико у катионов щелочных и щелочноземельных металлов, однозарядных анионов Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , у некоторых двухзарядных анионов, например SO_4^{2-} , поэтому соли, образованные такими частицами, гидролизу не подвергаются. Большинство остальных многозарядных ионов (анионы слабых кислот и катионы слабых оснований) подвержены сильному гидролизу, который протекает в несколько стадий, *ступенчато*.

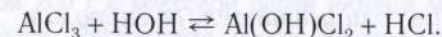
Рассмотрим в качестве примеров гидролиз солей, содержащих многозарядный катион ($AlCl_3$) и многозарядный анион (Na_2CO_3).

Гидролиз по катиону соли слабого основания и сильной кислоты ($AlCl_3$)

Между малым по размеру, но имеющим большой заряд катионом алюминия Al^{3+} и молекулами воды происходит интенсивное ион-дипольное взаимодействие приводящее к деформации молекул воды и последующей диссоциации:



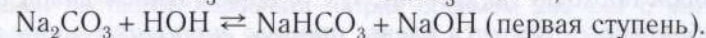
или в молекулярной форме:



Гидролиз по второй и последующим ступеням практически не происходит из-за накопления в растворе ионов H^+ , которые подавляют этот процесс. Поэтому при растворении соли $AlCl_3$ в воде не происходит образование осадка $Al(OH)_3$.

Гидролиз по аниону соли сильного основания и слабой кислоты (Na_2CO_3)

Подобным образом может происходить и гидролиз многозарядного аниона. Только в этом случае в растворе накапливаются не ионы H^+ , а ионы OH^- :

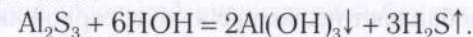


Как и в предыдущем случае, гидролиз по второй ступени практически не происходит из-за накопления в растворе ионов OH^- , которые подавляют этот процесс. Поэтому при растворении в воде соды Na_2CO_3 углекислый газ не выделяется.

Гидролиз по катиону и по аниону соли слабого основания и слабой кислоты (Al_2S_3)

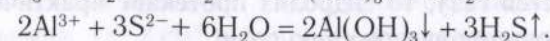
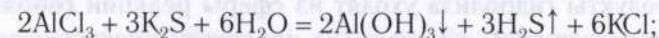
Гидролиз в данном случае протекает довольно интенсивно. Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы воды, что усиливает гидролиз по аниону и катиону.

Если же продукты гидролиза уходят из сферы реакции (образуется осадок или выделяется газ), то гидролиз может протекать практически необратимо, приводя к полному разложению соли:

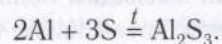


Поэтому такие соли просто не могут существовать в водном растворе. В таблице растворимости об этом свидетельствует прочерк в соответствующей клетке, например для $Al_2(CO_3)_3$, Fe_2S_3 , $Cr_2(SO_4)_3$.

По этой же причине, смешивая водные растворы хлорида алюминия и сульфида калия, нельзя получить осадок сульфида алюминия:



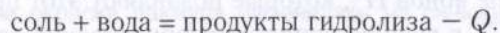
Соли такого типа из-за полного гидролиза нельзя получить в растворах, часто их получают при непосредственном взаимодействии металла и неметалла:



Факторы, влияющие на процесс гидролиза

Концентрация соли. Поскольку гидролиз — процесс обратимый, то добавление воды в раствор будет способствовать смещению этой равновесной реакции вправо, т. е. *разбавление соли усиливает ее гидролиз*.

Температура. Все реакции нейтрализации идут с выделением теплоты. Следовательно, гидролиз — процесс эндотермический:




Согласно принципу Ле-Шателье *повышение температуры* для таких процессов способствует смещению равновесия вправо, т. е. *усиливает гидролиз соли*.

Влияние кислот и оснований. Процессы гидролиза солей сопровождаются выделением ионов H^+ или OH^- . Поэтому добавление кислоты к раствору соли, гидролиз которой проходит по катиону, т. е. с образованием ионов H^+ , смещает равновесие обратимого процесса влево, *процесс гидролиза подавляется*. Добавление к этому же раствору щелочи, наоборот, приводит к смещению равновесия вправо, так как ионы OH^- будут связывать ионы H^+ в молекулы воды, т. е. *гидролиз усилится*.

В случае раствора соли, подвергающейся гидролизу по аниону, добавление кислоты или щелочи производит противоположный эффект.

Свойство солей подвергаться гидролизу важно учитывать при работе с ними в лабораториях и на производстве. Желательно готовить растворы непосредственно перед их использованием или некоторые соли лучше использовать в сухом виде. Если необходимо долго хранить раствор, можно добавить в него несколько капель кислоты (или щелочи), которые ослабят гидролиз. Например, при необходимости длительного хранения раствора сульфата меди(II), гидролиз которого протекает по катиону, в раствор добавляют несколько капель серной кислоты. Все соли хранят в посуде с плотно прилегающими крышками, чтобы воспрепятствовать попаданию влаги из воздуха.

 **Гидролиз солей многозарядных катионов и анионов протекает ступенчато, в основном по первой ступени.**

Если продукты гидролиза уходят из сферы реакции (образуется осадок или выделяется газ), то гидролиз протекает практически необратимо, приводя к полному разложению соли.

Разбавление и нагревание раствора соли, добавление кислот или оснований усиливает ее гидролиз.

Вопросы и задания

1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза следующих солей и укажите среду их водных растворов: сульфит калия, нитрат аммония, карбонат натрия, хлорид меди(II); сульфид хрома(III).
2. В растворе массой 200 г с массовой долей нитрата магния 0,1 подверглось гидролизу 9,6 % массы соли. Рассчитайте число ионов водорода в образовавшемся растворе.
3. Как можно усилить гидролиз соли хлорида железа(III)?
4. Предложите вещество, при помощи которого можно ослабить процесс гидролиза карбоната натрия. Объясните ваш выбор.
5. После продолжительного хранения в тепле разбавленные растворы карбоната натрия и хлорида алюминия смешали в одном стакане. Составьте уравнения возможных процессов и опишите их признаки.
6. Вычислите объем газообразного при н. у. продукта гидролиза соли, полученной при смешивании растворов карбоната натрия объемом 200 см³ с молярной концентрацией 0,3 моль/дм³ и хлорида хрома(III) объемом 0,4 дм³ с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

Практическая работа 2 (* 4)

Изучение свойств кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации

I. Изучение свойств кислот. 1. Исследуйте, с какими из указанных веществ — медь, цинк, карбонат калия, сульфат калия, нитрат серебра(I), хлорид бария — взаимодействует соляная кислота (или раствор серной кислоты). Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде, назовите продукты реакций.

2. При помощи универсальной индикаторной бумаги определите pH в растворе серной кислоты (<7 или >7). К раствору добавьте примерно такой же объем гидроксида натрия и определите pH еще раз. Как изменилась концентрация ионов водорода в растворе после добавления гидроксида натрия? Удалось ли вам нейтрализовать кислоту? Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде, назовите продукты реакций. Сделайте вывод о свойствах кислот.

II. Изучение свойств щелочей. *1. В пробирку налейте раствор гидроксида кальция объемом 1—2 см³ и прилейте к нему примерно такой же объ-

ем карбоната натрия. Укажите признаки химической реакции. Составьте уравнение химической реакции в молекулярном и ионном виде, назовите продукты реакции.

2. В пробирку с раствором хлорида железа(III) по каплям прибавляйте раствор гидроксида натрия до появления признаков реакции. Составьте уравнение химической реакции в молекулярном и ионном виде, назовите продукты реакции. Сделайте вывод о свойствах щелочей как электролитов и их использовании для получения нерастворимых гидроксидов.

III. Изучение свойств солей. 1. Проведите химические реакции, позволяющие осадить катионы металла и анионы кислотного остатка, которые содержатся в растворе соли сульфата меди(II).

*2. Опустите железный гвоздь (или кнопку) в раствор хлорида или сульфата меди(II). Какие признаки реакции вы наблюдаете через 1—2 мин? Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде, назовите продукты реакций. Сделайте вывод о свойствах солей.

*Практическая работа 5

Решение экспериментальных задач по теме «Химия растворов»

Вариант 1

Задача 1. В трех пробирках содержатся растворы солей: карбоната натрия, сульфата цинка, хлорида калия. Используя в качестве реактивов только индикаторы, определите каждую из солей. Объясните ход ваших рассуждений, составьте уравнения соответствующих реакций.

Задача 2. Приготовьте раствор карбоната калия. При помощи индикаторной бумажки определите pH данного раствора. Осуществите два действия, при помощи которых вы усилите гидролиз соли. Определите pH раствора после ваших действий. Объясните ход ваших рассуждений, составьте уравнения соответствующих реакций.

Задача 3. Проведите реакции, позволяющие осуществить следующие превращения: карбонат натрия → гидрокарбонат натрия → карбонат натрия → углекислый газ. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Укажите признаки реакций.

Вариант 2

Задача 1. В трех пробирках содержатся растворы солей: хлорида железа(III), сульфита натрия, сульфата калия. Используя в качестве реактивов только ин-

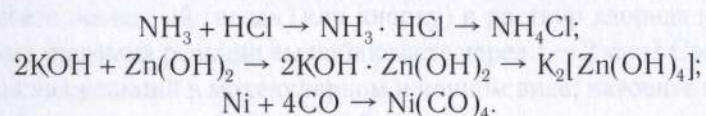
дикаторы, определите каждую из солей. Объясните ход ваших рассуждений, составьте уравнения соответствующих реакций.

Задача 2. Приготовьте раствор хлорида алюминия. При помощи индикаторной бумажки определите pH данного раствора. Осуществите два действия, при помощи которых вы усилите гидролиз соли. Определите pH раствора после ваших действий. Объясните ход ваших рассуждений, составьте уравнения соответствующих реакций.

Задача 3. Проведите реакции, позволяющие осуществить следующие превращения: хлорид алюминия → гидроксохлорид алюминия → гидроксид алюминия → сульфат алюминия. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Укажите признаки реакций.

Комплексные соединения

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют **комплексные соединения**. В переводе с латинского complexus означает «сочетание». И действительно, большинство комплексных соединений образуется в результате соединения (сочетания) более простых веществ:



Комплексные соединения, которые образуются в результате таких реакций, обладают свойствами, отличающимися от свойств исходных веществ. Например, аммиак и хлороводород — газы, а $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ — твердая соль, Ni — металл, CO — газ, а продукт их взаимодействия — бесцветная, легко испаряющаяся жидкость.

Комплексные соединения имеют большое значение в различных областях науки и техники. Их используют в качестве катализаторов, в производстве синтетических моющих средств и лаков, для получения металлов высокой степени чистоты и разделения смеси металлов, в аналитической химии и медицине, пищевой и фармацевтической промышленности. Особое место занимают комплексные соединения в живой природе. Именно эти соединения образуют активные центры ферментов, многих витаминов, осуществляют перенос кислорода в биологических системах, являются основными участниками большинства ферментативных и фотохимических процессов. Достаточно упомянуть только два таких природных объекта, содержащих комплексные соединения, как *хлорофилл* и *гемоглобин*.

У таких соединений есть и второе название — **координационные соединения**. Это название связано с особенностями их строения, взаимного расположения (*координации*) всех частиц, входящих в их состав.

Строение и свойства комплексных соединений объясняются *координационной теорией*, основы которой были заложены швейцарским химиком А. Вернером в 1893 г. Согласно Вернеру *комплексным соединением называется вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные за счет координации одним атомом (ионом) элек-*

Альфред Вернер
(1866—1919)

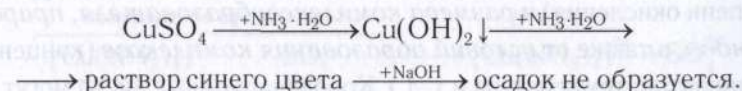
Швейцарский химик-неорганик. Один из создателей координационной теории комплексных соединений. Лауреат Нобелевской премии (1913).



троянейтральных молекул или противоположно заряженных ионов и способные к самостоятельному существованию в растворах.

§ 39. Основные представления о строении комплексных соединений

Проведем следующий эксперимент: каплю концентрированного раствора аммиака прильем к раствору сульфата меди(II) CuSO_4 . Образуется голубой осадок гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Продолжим добавлять раствор аммиака — осадок растворяется, а раствор приобретает ярко-синий цвет. Если затем добавить к полученному раствору раствор гидроксида натрия — осадок гидроксида меди(II) не образуется:

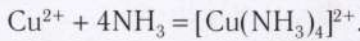


Значит, ионов Cu^{2+} в растворе практически нет. В то же время, ионы SO_4^{2-} легко обнаруживаются в растворе при добавлении BaCl_2 . Следовательно, при приливании избытка аммиака к осадку гидроксида меди(II) образовалось новое соединение.

Как показывает химический анализ, из раствора можно выделить кристаллы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в состав которых входят сложные, или, как их принято называть, **комплексные ионы** меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Таким образом, мы можем сказать, что при приливании **избытка** аммиака к раствору сульфата меди(II) произошла следующая реакция:




или в сокращенном ионном виде:



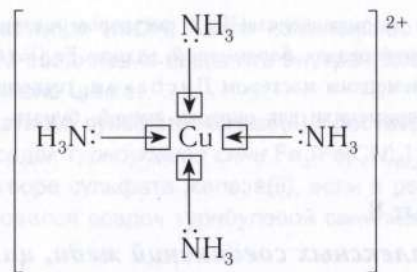
Рассмотрим структуру комплексных соединений. В составе комплексного иона выделяют центральный атом (или ион) — **комплекссообразователь**. В нашем примере — это ион меди(II). В качестве комплекссообразователей могут в принципе выступать любые атомы или ионы, но наиболее характерна способность к комплексообразованию для катионов переходных металлов (*d*-элементов).

Вокруг комплекссообразователя группируются (*координируются*) другие атомы, ионы (чаще анионы) или нейтральные молекулы, которые называются **лигандами**. Например, лигандами могут выступать нейтральные молекулы: воды H_2O , аммиака NH_3 , оксида углерода(II) CO , этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, ионы Cl^- , I^- , Br^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- и т. д. Так, в комплексном ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ лигандами являются нейтральные молекулы аммиака.

 Слово «лиганд» образовано от латинского «ligo» — «связываю». Впервые этот термин в химическую литературу был введен немецким химиком А. Штоком в начале XX в. Однако в современном его значении слово «лиганд» ввел в научную литературу датский ученый Н. Бьеррум.

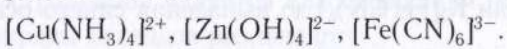
Число, показывающее, сколько лигандов (ионов или молекул) присоединено к данному комплекссообразователю, называется его **координационным числом**. Так, в комплексном ионе $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ координационное число платины равно 4, а в комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ координационное число железа 6. Координационное число зависит от *заряда* (степени окисления) и *размера комплекссообразователя, природы и размеров лигандов*, а также от *условий образования комплексов* (концентрация исходных компонентов, температура и т. д.). Координационные числа могут иметь значения от 1 до 12 и даже 14, но чаще встречающиеся — 2, 4, 6. Например, для $\text{Ag}(\text{I})$ координационное число равно 2, для $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ — 4, $\text{Pt}(\text{IV})$, $\text{Fe}(\text{III})$ — 6 и т. д.

Лиганды могут образовывать химические связи с комплекссообразователем посредством одного или нескольких атомов, входящих в их состав. В зависимости от количества таких атомов лиганды подразделяют на *монодентатные* и *полидентатные* (от лат. dentatus — «имеющий зубы»). Пример монодентатного лиганда — аммиак NH_3 , молекулы которого присоединяются к комплекссообразователю посредством атома азота, имеющего одну неподеленную пару электронов:



Бидентатными лигандами являются карбонат-ионы CO_3^{2-} , сульфат-ионы SO_4^{2-} и др. Известны лиганды с большей дентатностью. *Координационное число в случае полидентатных лигандов определяется по количеству химических связей между лигандами и комплекссообразователем, а не по числу лигандов.*

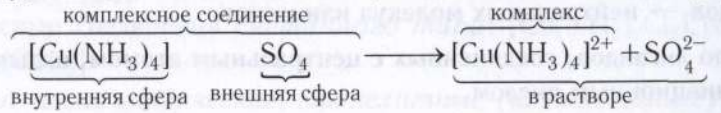
Центральный атом и лиганды образуют **внутреннюю сферу** — **комплексный ион**, или **комплекс**, который способен к самостоятельному существованию в растворе. При написании формул комплексных соединений внутреннюю сферу обычно заключают в квадратные скобки:



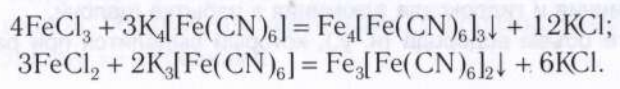
Такие формулы называются **координационными**.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой заряда комплекссообразователя и зарядов всех лигандов. Например, в ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ заряд комплекссообразователя — иона меди(II) — равен 2+, лигандами выступают нейтральные молекулы аммиака — их заряд равен 0, значит, заряд комплексного иона: $(2+) + 4 \cdot 0 = 2+$, заряд комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $(3+) + 4 \cdot (1-) = 1-$.

Ионы, окружающие комплексный ион, составляют **внешнюю сферу**:



Поскольку комплексные соединения в целом электронейтральны, то частицы внешней сферы нейтрализуют заряд внутренней сферы. При диссоциации комплексного соединения в водных растворах образуются комплексные ионы и ионы внешней сферы. Комплексные соединения могут быть кислотами (например, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$), основаниями (например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), солями (например, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). Ряд таких соединений используют в качестве реагентов для распознавания различных ионов. Например, так называемые *кровяные соли* (*желтая* — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и *красная* — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) служат реагентами на катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно:





При взаимодействии хлорида железа(III) с раствором желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется темно-синий осадок *берлинской лазури* $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Это соединение было получено в 1704 г. немецким мастером Дисбахом, готовившим краски для художников. Берлинскую лазурь применяли для окраски тканей, бумаги, в иконописи и при создании фресок.

*Лабораторный опыт 8

Образование комплексных соединений меди, цинка, железа

В три пробирки налейте растворы следующих солей: сульфата меди(II), хлорида цинка и хлорида железа(III) объемом 1—2 см³.

В первую пробирку прибавьте по каплям раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ с массовой долей NH_3 10 % до полного растворения осадка, выпавшего при добавлении первых капель аммиачного раствора.

Во вторую пробирку добавьте по каплям раствор щелочи (NaOH или KOH) также до полного растворения первоначально образовавшегося осадка.

К раствору $FeCl_3$ в третьей пробирке прилейте несколько капель раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ до выпадения синего осадка берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций образования комплексных соединений.



Соединения, имеющие в своем составе комплексные ионы, называются комплексными соединениями.

В составе комплекса выделяют центральный атом (или ион) — комплексообразователь, к которому присоединено определенное число лигандов — нейтральных молекул или ионов.

Число лигандов, соединенных с центральным атомом, называют его координационным числом.

Вопросы и задания

1. Что такое лиганды? Приведите примеры частиц, которые могут быть лигандами.
2. Используя в качестве лигандов анионы брома, составьте формулы комплексных ионов с комплексообразователями Pt(II) и Pt(IV).
3. Определите комплексообразователь, лиганды, внутреннюю и внешнюю сферы у следующих соединений: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Al(OH)_6]$, $[Co(H_2O)_6]SO_4$. Чему равен заряд комплексных ионов в этих соединениях?
4. Зная, что координационное число алюминия равно 6, запишите уравнения реакций растворения алюминия и гидроксида алюминия в избытке щелочи.
5. Рассчитайте объем водорода (н. у.), который выделится при растворении цинка

массой 13 г в избытке раствора NaOH. Какое комплексное соединение при этом образуется? В формуле этого соединения выделите внутреннюю и внешнюю сферы, определите координационное число цинка.

6. При смешивании раствора сульфата железа(II) с раствором красной кровяной соли образуется темно-синий осадок *турнбулевой сини* $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Рассчитайте массу ионов железа(II) в исходном растворе сульфата железа(II), если в результате реакции они полностью связались и образовался осадок турнбулевой сини массой 376 г.

§ 40. Классификация, номенклатура и устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения весьма разнообразны по составу, строению и свойствам. Существует несколько способов классификации комплексных соединений, основанных на различных принципах.

Классификация комплексных соединений

Наиболее распространенной является классификация по **природе лигандов**. В зависимости от природы лигандов различают:

аквакомплексы (лиганды — молекулы H_2O): $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Co(H_2O)_6]SO_4$, $[Cu(H_2O)_4](NO_3)_2$;

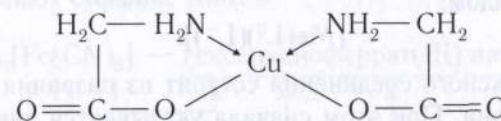
аммиакаты (лиганды — молекулы NH_3): $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$;

гидроксикомплексы (лиганды — ионы OH^-): $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_3[Al(OH)_6]$;

ацидокомплексы (лиганды — анионы различных кислот): $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[AlF_6]$, $K[Ag(NO_2)_2]$;

комплексные соединения *смешанного типа*: $[Co(NH_3)_4Cl_2]$, $[Cr(H_2O)_3F_3]$, $Na[Al(H_2O)_4(OH)_2]$.

Выделяют также *циклические*, или *хелатные* (клевшевидные), комплексные соединения, содержащие би- и полидентатные лиганды, связанные с центральным атомом связями, образованными по разным механизмам:



Лиганд, подобно клешням рака, как бы захватывает центральный атом. На этих и последующих схемах ковалентные связи, образованные за счет неспаренных электронов, обозначены черточками, а образованные по донорно-акцепторному механизму — стрелками.

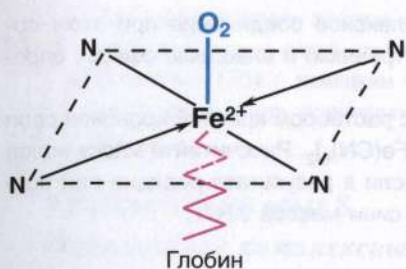


Рис. 66. Схема строения центральной части ядра (хелата) гемоглобина

чему это соединение является переносчиком кислорода в крови (рис. 66).

По знаку электрического заряда внутренней сферы различают комплексы:

катионные (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]\text{Cl}_2$);

анионные (например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$);

нейтральные (например, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$).

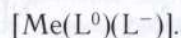
Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы и являются неэлектролитами.

Существуют также координационные соединения, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Комплексные соединения классифицируют также по *координационному числу*, по *степени окисления комплексообразователя*, по *строению* и др.

Номенклатура комплексных соединений

Знакомясь с новым классом химических соединений — комплексными соединениями, рассмотрим более подробно основные принципы их номенклатуры.

При написании формулы внутренней сферы комплексного соединения вначале записывают центральный атом (Me), а затем лиганды (L) с указанием их числа n . При этом лиганды, в зависимости от их заряда, располагаются в следующем порядке. Сначала записываются электронейтральные лиганды, а затем — лиганды с отрицательным зарядом:



Название комплексного соединения состоит из названия комплексного иона и названия противоиона. При этом сначала указывается анион в именительном падеже, а затем катион в родительном, независимо от того, какой из этих ионов комплексный¹.

¹Согласно номенклатурным правилам ИЮПАК порядок названия комплексного соединения обратный. При этом и катион, и анион называют в именительном падеже.

К хелатным соединениям относятся и важнейшие природные комплексы — **гемоглобин** и **хлорофилл**. Они имеют примерно одинаковую структуру ядра (*порфириновое кольцо*). Разница заключается только в том, что у хлорофилла $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}$, а у гемоглобина — Fe^{2+} . Координационное число данных ионов равно 6, поэтому по вакантным местам присоединяются еще две молекулы других веществ. Например, в гемоглобине по одну сторону хелата (центральной части ядра) присоединяется молекула белка глобина, а по другую — молекула кислорода, благодаря

Название комплексного иона строится по схеме « $n + L + \text{Me}$ » (справа налево по формуле). При этом сначала называют греческое числительное, указывающее число лигандов, слитно с названием лиганда: 1 — моно (обычно опускается), 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса и т. д.

Затем называют лиганд. Названия анионных лигандов состоят из полного названия или корня названия соответствующего аниона и соединительной гласной -о-:

Br^- — бром-;

Cl^- — хлор-;

O^{2-} — оксо-;

OH^- — гидроксо-;

CN^- — циано-;

CO_3^{2-} — карбонато-;

NO_3^- — нитрато-;

SO_4^{2-} — сульфато-.

Нейтральные лиганды называют так же, как молекулы, например C_6H_6 — бензол. Для некоторых нейтральных лигандов по традиции применяют специальные названия:

H_2O — аква-;

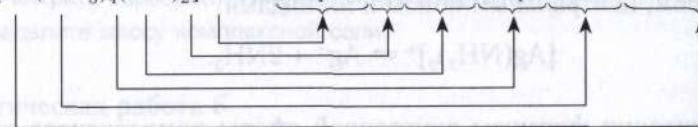
NH_3 — аммин-;

CO — карбонил-;

NO — нитрозил-.

И, наконец, называют центральный атом или ион, указывая римской цифрой в круглых скобках степень окисления центрального атома. Если это **комплексный катион**, то название центрального атома не меняется:

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2]\text{Cl}$ — хлорид дицианотетраамминжелеза(III)

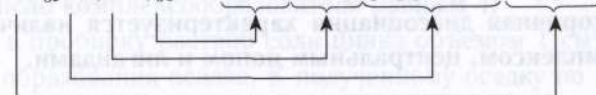


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетраамминмеди(II);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]\text{PO}_4$ — фосфат цианоакватетраамминкобальта(III).

В названии **комплексного аниона** к корню латинского названия комплексообразователя добавляют суффикс -ат:

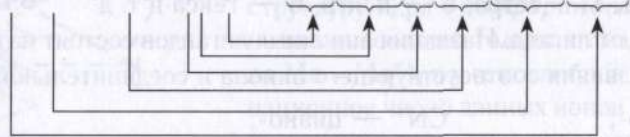
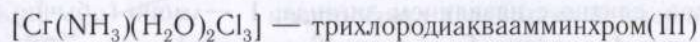
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(III) натрия



$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ — тетрахлорокупрат(II) калия;

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат(II) натрия.

В названии *нейтрального комплекса* перечисляются все лиганды, а затем указывается русское название комплексообразователя в именительном падеже:



$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонилжелезо;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ — трихлоротриамминкобальт(III).

Устойчивость комплексных соединений

Большинство комплексных соединений при обычных условиях представляют собой твердые вещества, как правило, хорошо растворимые в воде. Ионная связь между внешней и внутренней сферами комплексного соединения при растворении вещества в воде легко разрушается. Происходит **первичная** диссоциация, которая протекает по типу диссоциации сильных электролитов:



Диссоциация внутренней сферы комплекса, называемая **вторичной**, протекает по типу диссоциации слабых электролитов и характеризуется наличием равновесия между комплексом, центральным ионом и лигандами:



✓ При написании формулы внутренней сферы комплексного соединения вначале записывают центральный атом (Me), а затем лиганды (L) с указанием их числа *n*.

Название комплексного соединения состоит из названия комплексного иона и названия противоиона. Название комплексного иона строится по схеме «*n* + L + Me» (справа налево по формуле).

Различают первичную и вторичную диссоциацию комплексного соединения. Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексом, центральным ионом и лигандами.

Вопросы и задания

1. Из приведенных соединений выпишите отдельно аквакомплексы и гидроксокомплексы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

2. Назовите вещества по формулам: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$.

3. Запишите химические формулы указанных веществ: хлорид тетраамминникеля(II); хлорид хлоропентааквахрома(III), гексахлороплатинат(IV) калия.

4. Определите величину заряда комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

5. Дайте названия следующим солям: а) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]\text{Cl}_2$; б) $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$; в) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$.

6. Из текста учебного пособия выпишите формулы трех комплексных соединений и запишите уравнения их первичной электролитической диссоциации. О каком характере связи внешней и внутренней сферы комплекса свидетельствуют записанные вами уравнения?

7. Запишите самостоятельно уравнения первичной электролитической диссоциации комплексных соединений: $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Какой будет среда в растворе каждого из этих соединений?

8. Напишите уравнение реакции раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ с избытком раствора нитрата серебра(I). Какое вещество выпадет в осадок? Рассчитайте массу осадка, если во взаимодействие вступило комплексное соединение химическим количеством 0,5 моль.

9. На осаждение ионов Cl^- из раствора комплексной соли $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]\text{Cl}$ израсходован раствор нитрата серебра(I) с молярной концентрацией AgNO_3 0,1 моль/дм³ объемом 20 см³. Определите массу комплексной соли.

*Практическая работа 6

Изучение комплексных соединений

1. Внесите в пробирку 3—4 капли соли меди(II) и такой же объем раствора NaOH. Дайте осадку отстояться и удалите жидкую фазу, а затем прибавьте к осадку 5—6 капель концентрированного раствора аммиака. Что происходит? Сравните окраску исходного и полученного растворов. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора? Напишите молекулярные уравнения, приняв координационное число комплексообразователя равным 4.

2. Поместите в пробирку раствор соли цинка объемом 1 см³ и добавьте раствор аммиака до образования осадка. К полученному осадку по каплям прилейте раствор гидроксида натрия до полного растворения.

Напишите уравнения реакций, считая, что характерное координационное число ионов комплексообразователей равно 4.

3. Разделите содержимое пробирки аммиачного комплекса меди(II) из опыта 2 на две пробирки. В одну — добавьте раствор сульфида натрия, а во вторую — раствор серной кислоты ($\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$). Обратите внимание на изменение окраски вследствие разрушения аммиачного комплекса. Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде.

4. В первую пробирку внесите 5 капель раствора FeCl_3 , а во вторую — 5 капель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Добавьте в каждую пробирку по 1 капле раствора роданида калия (KSCN) или роданида аммония (NH_4SCN). Сопоставьте изменение цвета в пробирках. а) Напишите уравнения электролитической диссоциации $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. б) Как происходит взаимодействие исходной соли и роданида аммония? Приведите соответствующие уравнения реакций.

§ 41. Общая характеристика неметаллов

В процессе изучения химии вы уже познакомились со многими элементами неметаллами и их соединениями и знаете, что из 117 известных на сегодняшний день химических элементов 23 относятся к неметаллам. Хотя число элементов неметаллов относительно невелико, они входят в состав практически всех органических и неорганических веществ. Вспомните, что самыми распространенными элементами в земной коре являются неметаллы кислород и кремний, суммарная массовая доля которых составляет более 75 %.

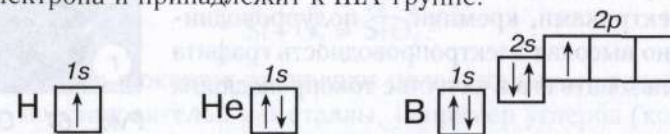
Положение в периодической системе

В периодической системе неметаллы расположены в IIIA—VIIIA-группах, справа от ступенчатой линии в направлении от бора к элементу с атомным номером 118. К неметаллам относят и водород H.

Число элементов неметаллов в группе увеличивается с номером группы. В IIIA-группе находится только один элемент неметалл — бор, а VIIIA-группа полностью состоит из неметаллов. Для некоторых элементов неметаллов применяются групповые названия. Так, элементы VIIIA-группы называют *благородными газами*, элементы VIIA-группы — *галогенами*, элементы VIA-группы — *халькогенами*. Элементы, расположенные вдоль условной разграничительной линии: бор B, кремний Si, германий Ge, мышьяк As, теллур Te, аstat At часто называют *полуметаллами*.

Строение внешних электронных оболочек атомов и степени окисления

У атома водорода H на внешнем электронном слое находится один электрон, у атома гелия He два электрона, электронный слой полностью заполнен, как и у других элементов VIIIA-группы. Атом бора B на внешнем электронном слое содержит три электрона и принадлежит к IIIA-группе.



У атомов других неметаллов на внешнем электронном слое содержится от 4 до 8 электронов.

Атомы водорода, имеющего строение электронной оболочки $1s^1$, и гелия, име-

ющего строение электронной оболочки $1s^2$, относятся к *s-элементам*, все остальные атомы неметаллов — к *p-элементам*. Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов *p-элементов* в основном состоянии: ns^2np^{1-6} , где n — номер периода.

Атомы неметаллов в их соединениях с атомами металлов, водорода и других менее электроотрицательных элементов проявляют **отрицательные степени окисления** от -4 до -1 , например $\overset{-1}{\text{NaCl}}$, $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$, $\overset{-4}{\text{CH}_4}$.

В соединениях с более электроотрицательными элементами для атомов неметаллов характерны **положительные степени окисления**, например $\overset{+1}{\text{HClO}}$, $\overset{+4}{\text{SO}_2}$, $\overset{+4}{\text{NO}_2}$ и др.

Благородные газы — ксенон Xe и в меньшей мере криптон Kr — в своих соединениях со фтором и кислородом также способны проявлять положительные степени окисления $+2$, $+4$, $+6$ и $+8$.

Исключение составляет лишь фтор F, который в своих соединениях с другими элементами проявляет одну степень окисления -1 .

Простые вещества

Физические свойства простых веществ, образуемых неметаллами, отличаются большим разнообразием. При обычных условиях простые вещества неметаллы могут существовать в твердом, жидком и газообразном состояниях (приведите примеры). Весьма разнообразна и их окраска (рис. 67). В широком интервале изменяются и другие физические свойства неметаллов. Так, аргон, хлор и сера в твердом состоянии являются диэлектриками, кремний — полупроводником, а достаточно высокая электропроводность графита позволяет использовать его в качестве токопроводящих электродов.

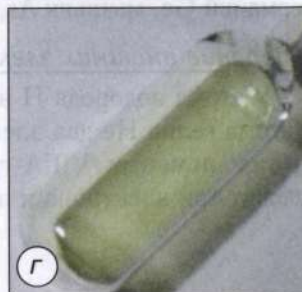
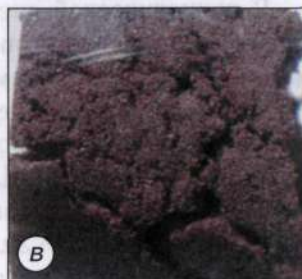


Рис. 67. Образцы простых веществ неметаллов: а — углерод; б — сера; в — красный фосфор; г — хлор

В одной из инструкций XIX в. так описано испытание серы на чистоту: «Если ты хочешь испытать серу, хороша она или нет, то возьми кусок серы в руку и поднеси к уху. Если

сера трещит так, что ты слышишь ее треск, то она хороша, если же сера молчит и не трещит, то она не хороша...» Этот способ не устарел и сейчас: «трещит» только сера, содержащая не более 1 % примесей.

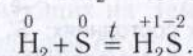
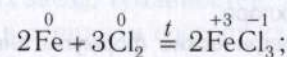
Для многих простых веществ неметаллов известно по несколько **аллотропных модификаций**, различающихся по своим физическим свойствам, как, например, простые вещества, образуемые углеродом, — графит, алмаз, карбин, фуллерены.

Простые вещества неметаллы существенно различаются по **химической активности**. Так, элементы VIIIA-группы — гелий He, неон Ne, аргон Ar — образуют практически инертные вещества.

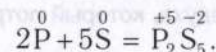
Наиболее химически активными неметаллами являются галогены и кислород. Сера, фосфор, а особенно углерод и кремний, вступают в химические реакции, как правило, только при повышенных температурах.

Неметаллы как простые вещества способны вступать в окислительно-восстановительные реакции. В простых веществах степень окисления неметаллов равна нулю. В химических реакциях неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

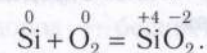
Окислительные свойства неметаллов проявляются при их взаимодействии с металлами и водородом. В образующихся соединениях атомы неметаллов проявляют отрицательные степени окисления, например:



Неметаллы выступают в роли окислителей при взаимодействии с другими неметаллами, имеющими более низкую электроотрицательность, например сера окисляет фосфор:

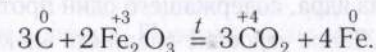


Восстановительные свойства неметаллов проявляются в реакциях с простыми веществами — сильными окислителями, например с кислородом:



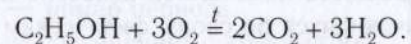
Атомы неметаллов в оксидах проявляют положительные степени окисления.

В качестве восстановителей неметаллы, например углерод (кокс, уголь) или водород, используются при выделении металлов из руд:



При взаимодействии со сложными веществами неметаллы проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Так, кислород способен **окислять** многие органические соединения, например этиловый спирт сгорает на воздухе:



С использованием простых веществ неметаллов и их значением в жизни и деятельности человека вы познакомитесь в следующих параграфах.



К неметаллам относятся 23 химических элемента из всех известных на сегодняшний день. В периодической таблице элементы неметаллы, кроме водорода, расположены в правой части таблицы в IIIA—VIIIA-группах.

Атомы неметаллов в их соединениях с металлами, водородом и другими менее электроотрицательными элементами проявляют отрицательные степени окисления от -4 до -1 , а в соединениях с более электроотрицательными элементами — положительные степени окисления от $+1$ до $+7$.

В химических реакциях простые вещества неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Вопросы и задания

1. Запишите электронные конфигурации внешнего энергетического уровня для атомов гелия, углерода, фосфора, хлора.

2*. Запишите электронно-графические формулы внешнего энергетического уровня для атомов неметаллов в следующих состояниях: $\overset{-2}{\text{S}}, \overset{+2}{\text{S}}, \overset{0}{\text{C}}, \overset{-3}{\text{N}}, \overset{+3}{\text{Cl}}$.

3. Запишите уравнения реакций взаимодействия азота и кислорода с водородом. Укажите окислитель и восстановитель. Рассчитайте массу воды, образующейся при реакции водорода химическим количеством 1 моль с кислородом объемом (н. у.) $22,4 \text{ дм}^3$. Какой газ и в каком химическом количестве останется?

4*. Рассчитайте объем (н. у.) воздуха, который потребуется для сжигания метана химическим количеством 2 моль.

5*. Из приведенных примеров выпишите в два столбика схемы, отражающие процессы окисления и восстановления: а) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$; в) $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$; г) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl}$; д) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}$; е) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}$. Определите степени окисления элементов, изменяющиеся в указанных процессах.

§ 42. Водород

Строение атома и положение в периодической системе

Атом **водорода** состоит из ядра, содержащего один протон, и одного электрона на окружающей ядро орбитали. Такое строение внешнего электронного слоя характерно для элементов IA-группы, поэтому водород можно отнести к элементам этой группы.

Одновременно водород можно отнести и к элементам VIIA-группы, поскольку так же, как и у элементов данной группы, для завершения внешнего электронного слоя у него не хватает одного электрона.

В природе водород встречается в виде нуклида ^1H — **протия** с примесью стабильного нуклида ^2H — **дейтерия**, для обозначения которого иногда пользуются символом **D**. Дейтерий входит в состав так называемой «тяжелой воды» D_2O , которая используется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах. Радиоактивный нуклид водорода **тритий** ^3H , обозначаемый символом **T**, в природе встречается в следовых количествах.

Степени окисления

Атом водорода в соединениях с более электроотрицательными элементами проявляет степень окисления $+1$, например $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{F}}, \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}}$ и др. А в соединениях с металлами — **гидридах** — степень окисления атома водорода равна -1 , например $\overset{-1}{\text{Na}}\overset{+1}{\text{H}}, \overset{-1}{\text{Ca}}\overset{+1}{\text{H}_2}$ и др.

Распространенность в природе

Во Вселенной водород является самым распространенным элементом. На долю этого элемента приходится около 75 % массы Вселенной. Он входит в состав Солнца и многих других звезд, туманностей. Большие планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн в основном состоят из водорода.

Среди элементов, существующих на Земле, водород — девятый по распространенности. Наиболее важным его соединением, встречающимся в природе, является вода. Водород входит в состав природного газа, нефти, а также всех животных и растительных организмов. В виде простого вещества водород встречается крайне редко в вулканических газах.

Простое вещество

Молекула водорода состоит из двух атомов, связанных между собой ковалентной неполярной связью (см. рис. 16).

Физические свойства. Водород — бесцветный нетоксичный газ без запаха и вкуса, он в 14,5 раз легче воздуха.



На отдельных планетах водород может существовать в твердом состоянии. Кристаллический водород получен и на Земле, но при сверхвысоком давлении. Твердый водород проявляет металлические свойства.

Молекула водорода неполярна. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия в газообразном водороде малы. Это проявляется в низких температурах

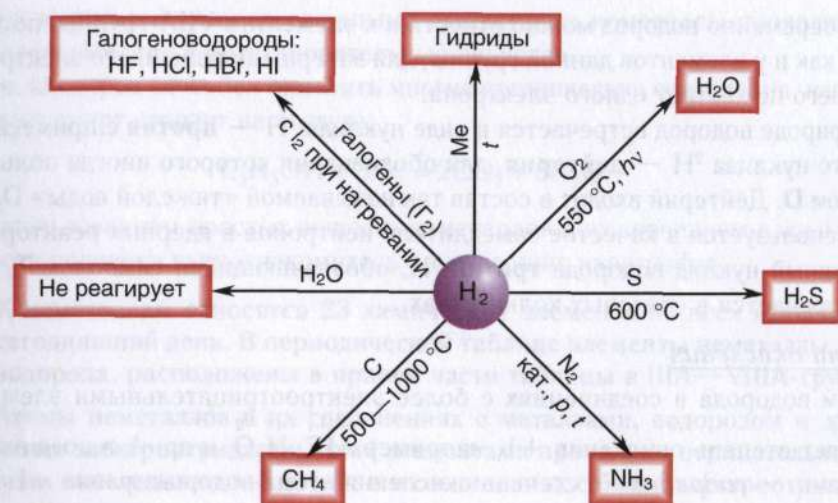
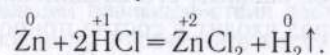


Рис. 68. Основные химические свойства водорода

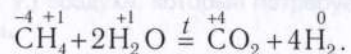
кипения ($-252,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) и плавления ($-259,2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Низкая температура кипения обуславливает использование жидкого водорода в качестве хладагента.

Водород незначительно растворяется в воде (около $0,09\text{ г на } 1\text{ дм}^3\text{ воды}$). Благодаря этому при получении его в лаборатории можно собирать методом вытеснения воды.

Получение водорода. В лаборатории водород чаще всего получают при взаимодействии разбавленных соляной или серной кислот с цинком:



В промышленности при производстве водорода используют метод каталитической конверсии метана:

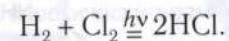


Химические свойства. Простое вещество водород при взаимодействии с другими веществами может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Основные химические свойства водорода представлены на схеме (рис. 68), где над стрелками записаны вещества, взаимодействующие с водородом, а под стрелками указаны условия проведения реакций.

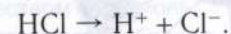
Взаимодействие водорода с простыми веществами

Водород как восстановитель проявляет себя в реакциях с простыми веществами неметаллами, образуя соединения, в которых его степень окисления равна $+1$.

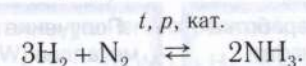
Реакции водорода с наиболее активными неметаллами протекают очень интенсивно, сопровождаются горением или даже взрывом. Примером такой реакции может служить взаимодействие водорода с хлором при освещении:



Соединения водорода с галогенами — HF , HCl , HBr , HI — при растворении в воде диссоциируют с образованием гидратированных ионов водорода, т. е. проявляют кислотный характер, например:



С азотом водород взаимодействует в присутствии катализатора при повышенных температуре и давлении, образуя аммиак:



Раствор аммиака в воде проявляет основные свойства.

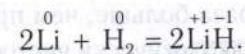
Лабораторный опыт 4 (*9)

Испытание индикатором растворов водородных соединений неметаллов

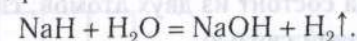
В трех пробирках находятся растворы хлороводорода, аммиака и дистиллированная вода. С помощью лакмуса (метилоранжа или универсальной индикаторной бумаги) определите, в какой из пробирок находится каждое вещество.

Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах водородных соединений неметаллов.

Окислительная способность водорода проявляется при взаимодействии его со многими активными металлами при повышенных температуре и давлении. В результате реакций образуются гидриды, в которых степень окисления водорода равна -1 , например:

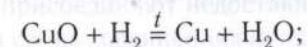


Гидриды щелочных металлов легко разлагаются водой, в результате реакции образуются щелочь и водород:



Взаимодействие водорода со сложными веществами

При нагревании водород способен восстанавливать металлы из их оксидов:



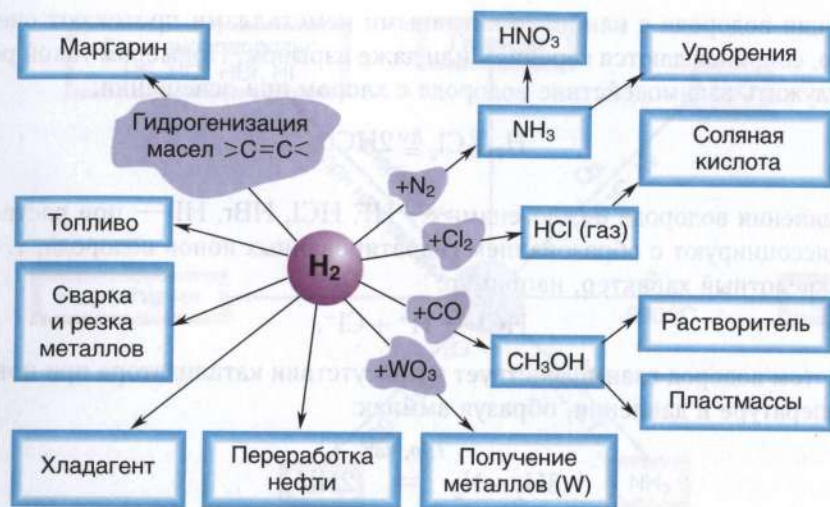
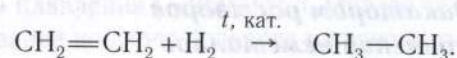
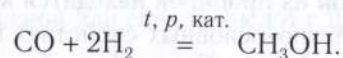


Рис. 69. Области применения водорода

присоединяться ко многим органическим молекулам:



При взаимодействии водорода с оксидом углерода(II) получают метиловый спирт:



Во всех этих реакциях **водород выступает в качестве восстановителя**, образуя соединения, в которых его степень окисления равна +1.

Области *применения водорода* представлены на рисунке 69. Согласно оценкам экспертов водород является весьма эффективным топливом: на единицу массы он выделяет теплоты в 2,6 раза больше, чем природный газ, в 8,3 раза больше, чем древесина. Водород — экологически чистое топливо, так как при его сгорании образуется только вода.

✓ Молекула водорода состоит из двух атомов, связанных между собой ковалентной неполярной связью.

Простое вещество водород может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Вопросы и задания

1. Объясните, почему в периодической системе водороду отводят место в IA- и одновременно в VIIA-группе.

2*. Запишите формулы всех теоретически возможных типов молекул водорода, различных по нуклидному составу.

3*. Сколько молекул тяжелой воды содержится в природной воде массой 1 кг, если массовая доля тяжелой воды в природной воде составляет 0,02 %?

4. Тепловой эффект образования парообразной воды из водорода и кислорода равен 241,8 кДж/моль. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при взаимодействии водорода с кислородом химическим количеством 0,01 моль.

5. Рассчитайте, в каком случае масса образующейся воды будет больше: при восстановлении водородом меди из оксида меди(I) массой 100 г или из оксида меди(II) массой 100 г. Определите химическое количество водорода, который вступит в реакцию в каждом случае.

6. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, схемы которых приведены:



Укажите окислитель и восстановитель.

§ 43. Галогены

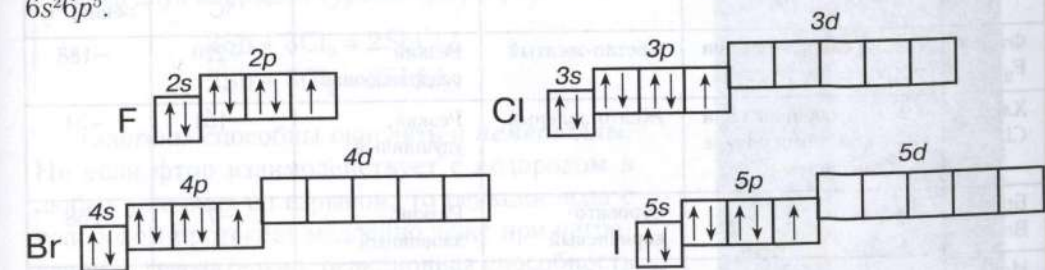
Положение в периодической системе

Элементы VIIA-группы периодической системы — **галогены**: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и редко встречающийся в природе астат At — типичные неметаллы.



Названия галогенов образованы в соответствии с их свойствами: фтор — в переводе с греческого языка «разрушающий», хлор — «желто-зеленый», бром — «зловонный», иод — «фиолетовый».

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов галогенов ns^2np^5 : фтор — $2s^22p^5$, хлор — $3s^23p^5$, бром — $4s^24p^5$, иод — $5s^25p^5$, астат — $6s^26p^5$.



Атомы галогенов легко присоединяют недостающий до завершения электронного слоя один электрон и в своих соединениях проявляют степень окисления -1,

например KF^{-1} , HCl^{-1} и т. д. Хлор Cl, бром Br, иод I и астат At в соединениях с более электроотрицательными элементами (фтором, кислородом, азотом) проявляют положительные степени окисления +1, +3, +5, +7, например: HClO^{+1} , HBrO_2^{+3} , BrF_5^{+5} , $\text{H}_5\text{IO}_6^{+7}$. Для фтора характерна постоянная степень окисления -1 .

Распространенность в природе

Галогены в природе существуют только в виде соединений с другими элементами. Наиболее распространены хлор и фтор, их содержание составляет 0,19 % и 0,03 % от массы земной коры. Природные соединения галогенов представлены в таблице 16. Все галогены в виде солей содержатся в водах океанов, морей, рек и озер.

Таблица 16. Основные природные соединения галогенов

Элемент	Природные соединения
Фтор	CaF_2 — плавиковый шпат, флюорит, Na_3AlF_6 — криолит
Хлор	NaCl — каменная соль, галит, KCl — сильвин, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — сильвинит, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит
Бром	В морской воде, в виде бромидов (NaBr , KBr , MgBr_2) в отложениях хлоридов
Иод	В подземных буровых водах, в морских водорослях, KIO_3 — в залежах селитры

Простые вещества

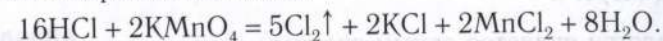
Физические свойства. Простые вещества галогены состоят из двухатомных молекул. При обычных условиях фтор и хлор — газы, бром — жидкость, иод и астат — твердые вещества. Температуры плавления и кипения простых веществ галогенов сверху вниз по группе повышаются (табл. 17).

Таблица 17. Физические свойства галогенов

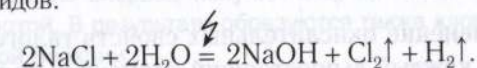
Вещество	Агрегатное состояние при обычных условиях	Цвет	Запах	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Фтор F_2	Газ, не сжижается при обычной температуре	Светло-желтый	Резкий, раздражающий	-220	-188
Хлор Cl_2	Газ, сжижающийся при обычной температуре под давлением	Желто-зеленый	Резкий, удушливый	-101	-34
Бром Br_2	Жидкость	Буровато-коричневый	Резкий, зловонный	-7	+58
Иод I_2	Твердое вещество	Черно-фиолетовый с металлическим блеском	Резкий	+113,5	+186

Все галогены — окрашенные вещества. Галогены имеют характерный резкий запах, являются весьма токсичными. Они хорошо растворяются в органических растворителях, хуже — в воде.

Получение. В лаборатории хлор получают действием концентрированной соляной кислоты на перманганат калия:

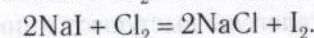
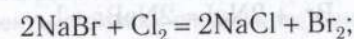


Основным методом промышленного получения хлора является электролиз водных растворов хлоридов:

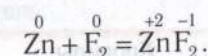


При этом образуются еще два ценных химических продукта — водород и гидроксид натрия.

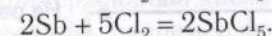
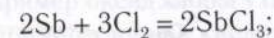
Фтор в промышленных масштабах получают электролизом расплавов фторидов, а бром и иод — действием хлора на растворы бромидов и иодидов соответственно:



Химические свойства. В химических реакциях с металлами галогены ведут себя как окислители. Так, фтор уже при обычных условиях реагирует с большинством металлов, а алюминий и цинк в атмосфере фтора воспламеняются:



В колбе, наполненной хлором, красиво вспыхивают и сгорают кристаллики измельченной сурьмы (рис. 70), образуя при этом смесь двух хлоридов сурьмы (III) и (V):



Галогены способны окислять и неметаллы. Но если фтор взаимодействует с водородом в любых условиях со взрывом, то реакция иода с водородом протекает медленно даже при нагревании. Следовательно, реакционная способность галогенов по отношению к водороду понижается при переходе от фтора к иоду.

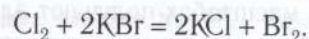


Рис. 70. Горение сурьмы в хлоре

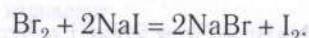
Окислительная способность фтора по отношению к другим галогенам проявляется в образовании межгалогенных соединений (**интергалогенидов**). Эти соединения образуются при сочетании двух разных галогенов. Степень окисления фтора в них всегда равна -1 , а степени окисления других галогенов изменяются от $+1$ до $+7$, например: фторид хлора(III) ClF_3 , фторид брома(V) BrF_5 , фторид иода(VII) IF_7 .

Каждый галоген является самым сильным окислителем в своем периоде. По группе от хлора к иоду окислительные свойства простых веществ галогенов уменьшаются.

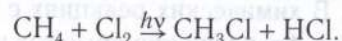
Рассматривая изменение окислительных свойств галогенов по группе, необходимо отметить, что каждый вышестоящий элемент вытесняет последующий из растворов галогеноводородных кислот и их солей. Так, хлор вытесняет бром и иод из растворов бромидов и иодидов, например:



Бром вытесняет иод:



В качестве окислителей галогены выступают и по отношению ко многим органическим соединениям, например:



Важнейшие химические свойства хлора представлены на схеме (рис. 71).

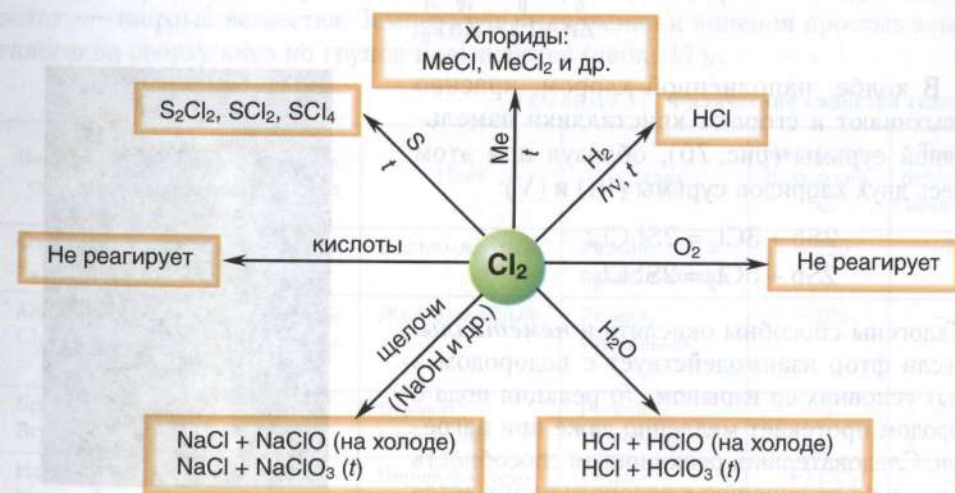


Рис. 71. Основные химические свойства хлора



В соединениях с другими элементами галогены (кроме фтора) проявляют степени окисления -1 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Для фтора характерна постоянная степень окисления -1 .

Окислительные свойства простых веществ галогенов проявляются при их взаимодействии с металлами, неметаллами и углеводородами.

Вопросы и задания

1. Рассчитайте массовую долю фтора в минерале флюорите.
2. Шведский химик Шееле впервые получил хлор при взаимодействии оксида марганца(IV) с соляной кислотой. В результате образуются также хлорид марганца(II) и вода. Составьте уравнение этой реакции.
3. Рассчитайте объем жидкого брома (плотность $3,12 \text{ г/см}^3$), который можно получить из бромоводорода химическим количеством 10 дм^3 , взятого при н. у.
4. Напишите формулы хлоридов элементов III периода. Какие из этих хлоридов являются солями? Запишите уравнение диссоциации хлорида магния в водном растворе. Рассчитайте число молей ионов хлора, которые образуются при диссоциации данной соли химическим количеством 1 моль .
5. Расставьте коэффициенты в схемах следующих окислительно-восстановительных реакций:
 - a) $\text{SiO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{O}_2$;
 - б) $\text{Fe} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{FeBr}_3$;
 - в*) $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - г*) $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Укажите окислитель и восстановитель.

§ 44. Соединения галогенов и их свойства

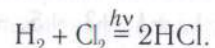
Галогены образуют различные соединения с другими элементами и друг с другом. Это — соединения с водородом (*галогеноводороды*, например хлороводород HCl), с металлами (*галогениды*, например фторид натрия NaF), с кислородом (*оксиды*, например оксид хлора(VII) Cl_2O_7), и *гидроксиды* — кислородсодержащие кислоты, например хлорная кислота HClO_4), соединения галогенов друг с другом (*интергалогениды*, например фторид брома(I) BrF).

Галогеноводороды и галогеноводородные кислоты

Галогеноводороды — HCl , HBr и HI — при обычных условиях бесцветные ядовитые газы с резким запахом. Фтороводород HF представляет собой сильно дымящую на воздухе ядовитую жидкость с резким запахом.

Галогеноводороды можно получить, как уже отмечалось в предыдущем параграфе, при непосредственном взаимодействии водорода с простыми веществами галогенами.

Например:



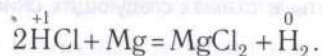
В лаборатории хлороводород получают также, действуя на твердую соль концентрированной серной кислотой при нагревании:



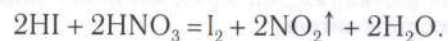
Все галогеноводороды хорошо растворимы в воде. Растворы галогеноводородов в воде являются кислотами, это HF — *фтороводородная*, или *плавиковая*, кислота, HCl — *хлороводородная*, или *соляная*, кислота, HBr — *бромоводородная* кислота, HI — *иодоводородная* кислота. Плавиковая кислота слабая, остальные — сильные кислоты.

Плавиковая кислота является слабой из-за способности ее молекул к образованию ассоциатов типа (H_2F_2) или $(\text{HF})_2 \dots$ за счет водородных связей.

Галогеноводороды и галогеноводородные кислоты проявляют **окислительные свойства** за счет атома водорода в степени окисления +1:



Газообразные HCl, HBr, HI, а также соответствующие кислоты и их соли проявляют **свойства восстановителей** за счет атома галогена в степени окисления -1. В качестве примера можно привести реакцию:

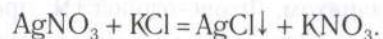


В ряду галогенов от HCl к HI восстановительная способность усиливается. HF и фториды восстановительных свойств не проявляют.

Соли галогеноводородных кислот

Галогеноводородные кислоты образуют соли — **галогениды**: *фториды*, *хлориды*, *бромиды*, *иодиды*. Хлориды, бромиды и иодиды многих металлов хорошо растворимы в воде.

Для определения в растворе хлорид-, бромид- и иодид-ионов используют реакцию с нитратом серебра(I) AgNO_3 . В результате взаимодействия хлоридов (и самой соляной кислоты) с этим реактивом выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра(I):



В реакциях нитрата серебра(I) с растворами бромоводородной кислоты и ее солей, иодоводородной кислоты и ее солей также образуются осадки, которые различаются оттенками: $\text{AgBr}\downarrow$ — светло-желтый; $\text{AgI}\downarrow$ — желтый.

Таким образом, нитрат серебра(I) AgNO_3 является *реактивом* на галогенид-ионы: хлориды, бромиды и иодиды.

Лабораторный опыт 5 (*10).

Обнаружение хлорид-ионов (*галогенид-ионов) в растворе

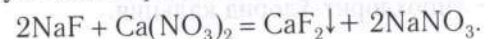
К соляной кислоте и раствору ее соли прилейте по несколько капель раствора нитрата серебра(I) в дистиллированной воде. Обратите внимание, что в обеих пробирках наблюдается одинаковый признак химических реакций.

*Исследуйте, содержит ли хлорид-ионы минеральная вода, которую вы употребляете в пищу. Прилейте несколько капель нитрата серебра(I) к вашему образцу. Что вы наблюдаете? Обнаружены ли хлорид-ионы в минеральной воде? Проанализируйте, находятся ли хлориды в водопроводной (колодезной) воде.

*Проведите реакцию по обнаружению иодид-ионов в растворе иодида калия. Для этого повторите опыт с нитратом серебра(I), который является групповым реактивом на галогенид-ионы в растворах. Укажите признаки реакции, составьте уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Сделайте вывод о возможности обнаружения галогенид-ионов в растворах.

Для распознавания фтороводородной кислоты и фторидов нитрат серебра(I) в качестве реактива не пригоден, так как AgF растворим в воде. Для доказательства присутствия в растворе фторид-ионов F^- можно использовать реакцию с ионами Ca^{2+} . Образующийся при этом CaF_2 выпадает в осадок:



Кислородсодержащие кислоты хлора и их соли

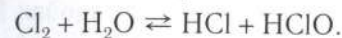
Известен целый ряд кислородсодержащих кислот хлора и их солей, формулы и названия которых приведены в таблице 18.

Таблица 18. Кислородсодержащие кислоты хлора

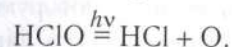
Кислота	Название кислоты	Анион	Название аниона
HClO	Хлорноватистая	ClO^-	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	ClO_2^-	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	ClO_3^-	Хлорат
HClO_4	Хлорная	ClO_4^-	Перхлорат

Все указанные кислоты хорошо растворимы в воде. *Хлорная кислота* HClO_4 известна в свободном виде, остальные существуют лишь в разбавленных водных растворах. Так, например, *хлорноватистая кислота* получается при растворении хлора в воде. В одном объеме воды при комнатной температуре растворяется

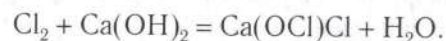
около 2,3 объемов хлора. В получающейся при этом *хлорной воде* устанавливается равновесие:



Хлорноватистая кислота HClO неустойчива: при освещении она быстро разлагается с выделением атомарного кислорода:



Протеканием этой реакции объясняются сильные окислительные свойства хлорной воды. Например, в ней обесцвечиваются многие органические красители (рис. 72). Именно из-за способности хлорноватистой кислоты окислять многие органические вещества в ряде стран, в том числе и в Беларуси, питьевая вода обеззараживается хлором. Гипохлориты входят в состав некоторых средств для дезинфекции и отбеливания. Сильным дезинфицирующим средством является *хлорная* (или *белильная*) *известь*, которая получается при взаимодействии хлора с гашеной известью:



Хлорная известь является смешанной солью соляной и хлорноватистой кислот, ее название — гипохлорит-хлорид кальция.

Применение галогенов и их соединений

Кроме применения для обеззараживания воды, отбеливания бумаги и тканей, *хлор* применяется для получения соляной кислоты, органических растворителей, ядохимикатов. В цветной металлургии методом хлорирования руд из них извлекают некоторые металлы (титан, ниобий, тантал).

Фтор применяют как окислитель ракетного топлива, для получения фторорганических соединений. В быту все более широкое применение находит посуда с покрытием из фторсодержащей пластмассы *тефлона*. Важное значение имеет фтор и в промышленном производстве, его природное соединение Na_3AlF_6 (как оно называется?) используется в производстве алюминия.

Главными потребителями *брома* и *иода* являются фармацевтическая и химическая промышленность, а также производство светочувствительных фотоматериалов.



Галогеноводороды можно получить при непосредственном взаимодействии водорода с простыми веществами галогенами.

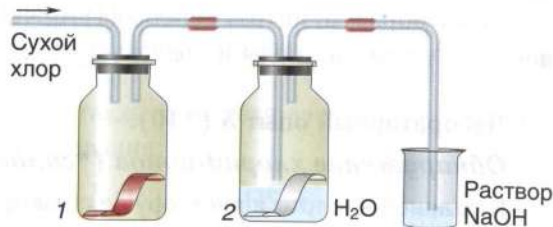


Рис. 72. Обесцвечивание хлором красящих веществ: 1 — сухая окрашенная ткань не обесцвечивается; 2 — влажная ткань обесцвечивается

Растворы галогеноводородов в воде являются кислотами. Галогеноводородные кислоты образуют соли — галогениды.

Реактивом на хлорид-, бромид- и иодид-ионы является нитрат серебра(I) AgNO_3 .

Вопросы и задания

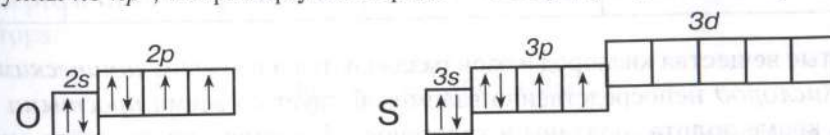
1. Какая из галогеноводородных кислот является самой сильной? Чем это объясняется?
2. Определите массовую долю HCl в растворе, полученном при растворении хлороводорода объемом (н. у.) 250 дм^3 в воде объемом 1 дм^3 .
3. Для засолки огурцов используют раствор поваренной соли с массовой долей NaCl 5 %. Рассчитайте массы воды и более концентрированного раствора поваренной соли ($w(\text{NaCl}) = 20 \%$), необходимые для приготовления указанного раствора массой 10 кг.
4. Фторид натрия используется в качестве антисептика для предохранения древесины от гнилостных грибов. Рассчитайте массу фторида натрия, полученного при нейтрализации плавиковой кислотой гидроксида натрия химическим количеством 5 моль.
5. При нагревании смеси кристаллического хлорида калия и концентрированной серной кислоты образовался бесцветный газ с резким запахом. Этот газ пропустили над водой, в которой он растворился. К получившемуся раствору прилили раствор нитрата серебра(I), в результате чего выпал белый творожистый осадок. Составьте уравнения всех протекающих химических реакций.
- 6*. Определите степени окисления атомов хлора в его кислородсодержащих кислотах, запишите графические формулы этих кислот.

§ 45. Кислород и сера — р-элементы VIA-группы

Положение в периодической системе

Кислород O , сера S , селен Se , теллур Te являются элементами VIA-группы периодической системы элементов и имеют общее название **халькогены**. К VIA-группе относится также радиоактивный элемент *полоний* Po .

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов элементов VIA-группы ns^2np^4 , например у кислорода — $2s^22p^4$, у серы — $3s^23p^4$.



До завершения внешней электронной оболочки этим атомам не хватает по 2 электрона, поэтому они способны проявлять в своих соединениях степень окисления -2 .

Кислород в соединении со фтором OF_2 проявляет степень окисления +2. Атомы серы, селена и теллура в своих соединениях с более электроотрицательными элементами проявляют положительные степени окисления +2, +4 и +6.

Распространенность в природе

Кислород — самый распространенный элемент на Земле. В виде простого вещества этот элемент является второй по количеству (примерно 21 % по объему) и первой по значению для жизни составной частью атмосферы. Кислород входит в состав воды, покрывающей $\frac{2}{3}$ поверхности земного шара, многочисленных минералов и образуемых ими руд, многих органических соединений. Он необходим для жизни, так как участвует в процессе дыхания.

Сера в природе встречается в самородном состоянии, в виде соединений с металлами — сульфидов или сульфатов. Сера относится к жизненно важным химическим элементам, она входит в состав биологических тканей всех растений и животных.

Простые вещества

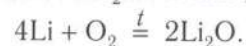
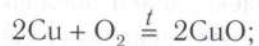
Кислород. Вы уже знаете, что кислород существует в виде двух аллотропных модификаций — **кислорода** O_2 и **озона** O_3 . Аллотропия кислорода и озона обусловлена различным числом атомов кислорода в молекулах веществ: O_2 и O_3 .

В таблице 19 приведены физические свойства кислорода и озона.

Таблица 19. Физические свойства аллотропных модификаций кислорода

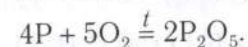
Вещество	Агрегатное состояние при обычных условиях	Цвет	Запах	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Кислород O_2	Газ	Бесцветный, в жидком состоянии — голубой	Без запаха	− 218,2	− 182,8
Озон O_3	Газ	Бесцветный, в жидком состоянии — синий	Резкий, характерный запах	− 251	− 112

Простые вещества кислород и озон различаются и по своим химическим свойствам. Кислород непосредственно взаимодействует со всеми простыми веществами, кроме золота, платины и галогенов. Например, он способен окислять металлы, образуя оксиды:

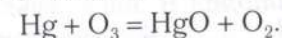


При взаимодействии натрия с кислородом воздуха образуется пероксид Na_2O_2 .

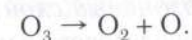
Взаимодействие кислорода с неметаллами также приводит к образованию оксидов:



Озон является более сильным окислителем, чем кислород. Многие малоактивные металлы, например серебро, ртуть, он окисляет уже при обычных условиях:



Повышенная окислительная способность озона объясняется тем, что от его молекулы легко отрывается один атом кислорода, который и принимает участие в реакциях окисления:



Поэтому одним из продуктов реакций с участием озона часто является кислород.

Кислород и озон способны окислять и *сложные вещества*. Органические вещества, окисляясь, превращаются в углекислый газ, воду, другие органические соединения.

В большинстве реакций окисления с участием *кислорода* выделяются тепло и свет. Как вы помните, такие реакции называются *горением*. Например, сероводород при поджигании в избытке кислорода сгорает в соответствии с уравнением:

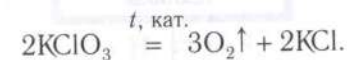


Озон воспламеняет многие органические вещества (скипидар, спирт, эфир), обесцвечивает красители. Он способен взаимодействовать с непредельными органическими соединениями, например алкенами, с разрывом двойной связи. Этот процесс способствует старению резины.

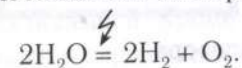
Получение кислорода и озона. В лаборатории *кислород* получают при термическом разложении перманганата калия:



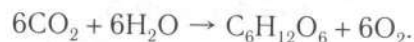
или бертолетовой соли (хлората калия) в присутствии MnO_2 в качестве катализатора:



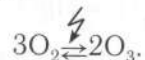
В промышленности кислород получают путем сжижения воздуха с его последующей фракционной перегонкой или электролизом воды:



В природе кислород образуется в процессе **фотосинтеза**. Поглощая солнечную энергию, растения синтезируют глюкозу из углекислого газа и воды, выделяя при этом свободный кислород:



Озон получают при действии электрического разряда на кислород в специальном приборе — **озонаторе**:



В природе озон образуется при грозовых разрядах. Озон существует в верхних слоях атмосферы, образуя **озоновый слой**, который защищает Землю и ее обитателей от жесткого ультрафиолетового излучения Солнца.



Сильное обогащение воздуха озоном может стать опасным для здоровья человека: увеличение содержания озона в воздухе выше предельно допустимой концентрации (ПДК), равной 100 мкг/м³, приводит к появлению головных болей, раздражению дыхательных путей и глаз, а затем к ослаблению сердечной деятельности. Источниками озона являются работающие копировальные установки (ксероксы) и лазерные принтеры, а также источники ультрафиолетового и рентгеновского излучения.

Области применения кислорода представлены на рисунке 73. Напомним, что кислород хранят в стальных баллонах, окрашенных в голубой цвет, под давлением около 15 МПа, а в лаборатории — в специальных приборах — **газомерах**.

Озон используется для озонирования воздуха и питьевой воды; для обезвреживания промышленных сточных вод; как дезинфицирующее средство в медицине;



Рис. 73. Применение кислорода

как окислитель ракетного топлива; в качестве отбеливающего средства.

Сера. При обычных условиях сера — твердое, хрупкое вещество желтого цвета (рис. 74). В воде не растворяется.

Простое вещество сера существует в виде нескольких аллотропных модификаций. В кристаллах и в неводных растворах сера чаще всего состоит из циклических молекул с одинаковой формулой S_8 . Аллотропные модификации серы в уравнениях химических реакций для упрощения обозначают буквой **S**.



Рис. 74. Кристаллическая сера

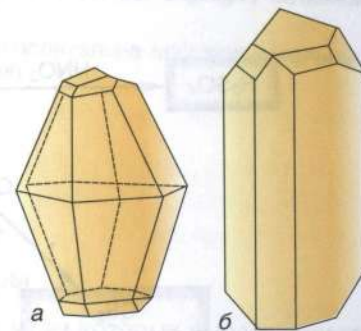
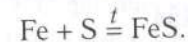


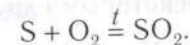
Рис. 75. Форма огранки кристаллов серы ромбической (а) и серы моноклинной (б)

Наиболее устойчивы при обычных условиях **сера ромбическая** и **сера моноклинная**. Их кристаллы отличаются взаимной ориентацией циклических молекул S_8 (рис. 75). Если расплав серы быстро охладить, то образуется **сера пластическая**, молекулы которой состоят из полимерных цепей, содержащих в зависимости от температуры от тысячи до миллиона атомов. В настоящее время получены циклические молекулы серы, имеющие в цепочке до 20 атомов. Аллотропия серы обусловлена как разным числом атомов в молекуле, так и различным расположением молекул S_8 в кристаллах простых веществ.

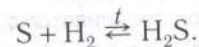
Химические свойства серы представлены на рисунке 76. **Окислительные свойства** серы проявляются при ее взаимодействии с **металлами**, кроме золота и платины, например:



Сера взаимодействует и с **неметаллами**, например горит в кислороде:



При взаимодействии серы с водородом при высокой температуре образуется сероводород:



Применение серы. Серу используют для производства серной кислоты, изготовления спичек, бенгальских огней, для борьбы с вредителями сельского хозяйства и для лечения некоторых болезней. Кроме того, сера находит применение в производстве резины, красителей и взрывчатых веществ.

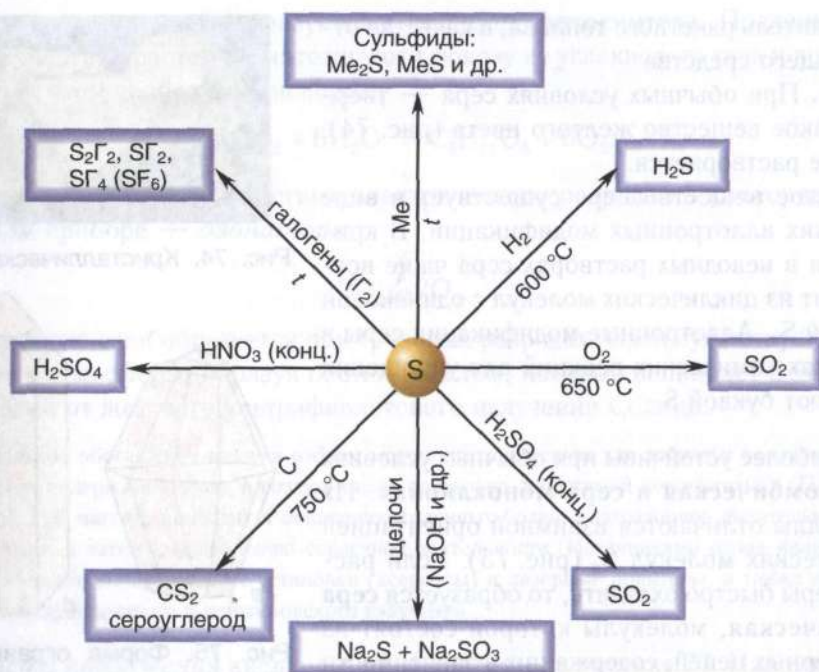


Рис. 76. Основные химические свойства серы

✓ Для кислорода в соединениях с другими элементами наиболее характерна степень окисления -2 , атомы серы, селена и теллура проявляют степени окисления -2 , $+2$, $+4$ и $+6$.

Наиболее устойчивы три аллотропные модификации серы: ромбическая, моноклинная и пластическая.

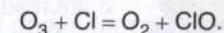
Окислительные свойства кислорода и серы проявляются в их реакциях с металлами, водородом и некоторыми другими неметаллами.

Вопросы и задания

1. Вдыхаемый человеком кислород соединяется с гемоглобином крови. Известно, что гемоглобин массой 1 г присоединяет кислород объемом $1,35\text{ см}^3$. Содержание гемоглобина в крови здорового человека 140 г/дм^3 . Общий объем крови — 6 дм^3 . Рассчитайте химическое количество кислорода, который может оказаться в крови человека.

2. Рассчитайте химическое количество хлората калия, который необходим для получения кислорода объемом (н. у.) $6,72\text{ дм}^3$.

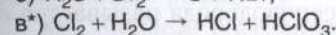
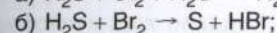
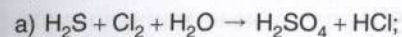
3*. Одной из причин разрушения озонового слоя Земли является взаимодействие озона с атомарным хлором, образующимся в атмосфере при разрушении различных химических веществ:



Содержание озона в стратосфере Земли составляет около 3 млрд т. Рассчитайте массу атомарного хлора, в результате взаимодействия с которым содержание озона в атмосфере снизится на 10 %.

4. Рассчитайте массу серы, необходимой для получения оксида серы(IV) объемом (н. у.) $6,72\text{ дм}^3$.

5. Расставьте коэффициенты в схемах следующих окислительно-восстановительных реакций:



Укажите окислитель и восстановитель.

§ 46. Водородные соединения кислорода и серы

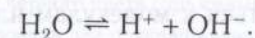
Кислород и сера образуют соединения с водородом, из которых вы уже знаете воду H_2O и сероводород H_2S . Известны и другие водородные соединения: пероксид водорода H_2O_2 и полисульфиды водорода (полисульфаны) H_2S_n . Рассмотрим эти соединения более подробно.

Вода и сероводород

Вода H_2O — важнейший природный оксид. Пространственное строение молекулы воды хорошо изучено (см. рис. 26, 38). Она имеет угловое строение с длиной связи H—O , равной $0,096\text{ нм}$, а угол между связями H—O—H составляет $104,5^\circ$.

Физические свойства. При обычных условиях вода — жидкость без вкуса и запаха, в тонком слое бесцветна. Ряд физических свойств воды аномален. Так, например, плотность твердой воды (льда) меньше, чем жидкой; слишком высокие температуры плавления и кипения воды и др.

Вода является слабым электролитом:



Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде при температуре 25°C равны 10^{-7} моль/дм^3 , или, другими словами, pH чистой воды при этих условиях равен 7.

Сероводород H_2S — ядовитый газ с резким неприятным запахом. В природе сероводород образуется при гниении растительных и животных организмов, поэтому, например, тухлые яйца пахнут сероводородом. Опасность сероводорода в том, что после легкого отравления его запах перестает ощущаться. Отравляющее

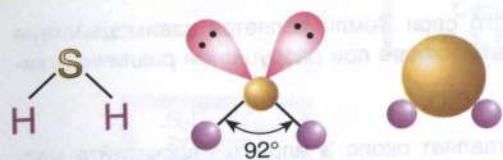
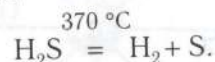


Рис. 77. Строение молекулы сероводорода

В отличие от воды сероводород термически неустоек и разлагается на простые вещества при нагревании:

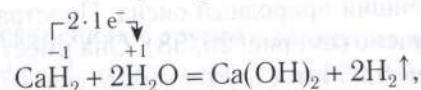


Сероводород растворим в воде, водный раствор сероводорода называется *сероводородной кислотой*. Эта кислота является слабой, ее диссоциация протекает ступенчато:



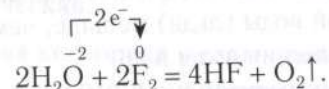
Химические свойства

Вода не обладает ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами, хотя может выступать при взаимодействии с другими веществами и как окислитель, и как восстановитель. В качестве **окислителя** вода выступает в реакциях с активными металлами (запишите самостоятельно примеры уравнений реакций), гидридами металлов, например:

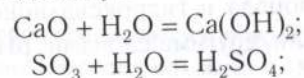


и некоторыми другими веществами.

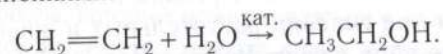
Восстановительные свойства воды проявляются, например, в ее реакции со фтором:



Вода способна присоединяться к молекулам или ионам других веществ, гидратируя их. Так, вода взаимодействует с оксидами металлов и неметаллов:



с органическими соединениями:



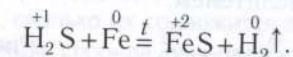
Взаимодействие с водой приводит к разложению (гидролизу) некоторых солей, сложных эфиров и других соединений.

действие сероводорода объясняется тем, что, попадая в организм, он связывается с железом гемоглобина крови.

Молекула сероводорода H_2S также имеет угловое строение (рис. 77), но валентный угол в ней меньше, чем в молекуле воды, и равен 92° .

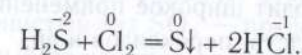
Молекулы воды также способны выступать в качестве лигандов в комплексных соединениях, образовывать кристаллогидраты.

Газообразный *сероводород* проявляет **окислительные** свойства за счет атома водорода в степени окисления +1, например в реакциях с некоторыми металлами при нагревании:

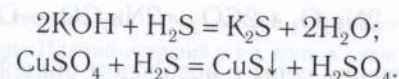


Наиболее характерны для сероводорода **восстановительные** свойства. Сероводород легко окисляется кислородом воздуха до серы и сгорает в кислороде с образованием оксида серы(IV). (Запишите самостоятельно уравнения соответствующих реакций.)

Как сильные восстановители сероводород и сероводородная кислота легко окисляются галогенами:



Сероводородная кислота также вступает в реакции обмена с основаниями и солями, например:



Как двухосновная кислота сероводородная кислота образует два ряда солей: *сульфиды*, например сульфид калия K_2S , и *гидросульфиды*, например гидросульфид калия KHS . Большинство сульфидов (за исключением сульфидов щелочных металлов) нерастворимы. Многие сульфиды окрашены: CuS , PbS , NiS — черного цвета, CdS — желтого, ZnS — белого, MnS — розового. На различной растворимости сульфидов и окраске многих из них основаны *качественные реакции* на сульфид-ион.

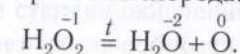


Сульфид олова(IV) SnS_2 имеет цвет, похожий на цвет золота, и называется *сусальным золотом*. Это название известно еще со времен алхимиков.

Мягкий природный минерал черного цвета *сурьмный блеск*, или сульфид сурьмы(III) Sb_2S_3 , женщины в старину использовали для подкрашивания бровей. В русском языке даже существовало выражение «сурьмить брови».

Пероксид водорода

Строение молекулы *пероксида водорода* H_2O_2 показано на рисунке 78. При обычных условиях пероксид водорода — жидкость. При 40°C пероксид водорода разлагается с выделением атомарного кислорода:



Наличие в молекуле пероксида водорода атомов кислорода в промежуточной степени окисления -1 объясняет окислительно-восстановительную двойственность этого соединения. Так, например, в реакции с сульфитом калия пероксид водорода является окислителем:

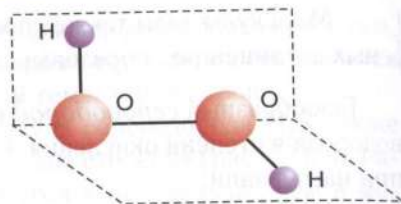
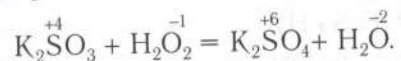
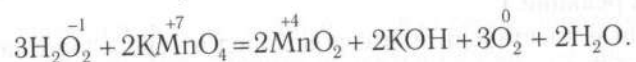


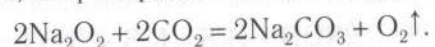
Рис. 78. Строение молекулы пероксида водорода

Пероксид водорода может проявлять и восстановительные свойства в реакциях с более сильными окислителями, например с перманганатом калия KMnO_4 :



Пероксид водорода находит широкое применение для получения отбеливателей, антисептических средств, пероксидов и др.

Пероксиды щелочных металлов используются для регенерации кислорода в замкнутых помещениях, например на подводных лодках:



Получены и соединения серы с водородом общей формулы H_2S_n , где n изменяется от 2 до 20, например: $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$. Наиболее известны соли, например FeS_2 — пирит, который можно рассматривать как соль кислоты H_2S_2 .

✓ Кислород и сера образуют два ряда соединений с водородом. Наиболее известны среди них вода, пероксид водорода и сероводород.

В окислительно-восстановительных реакциях вода может быть как окислителем, так и восстановителем.

Водный раствор сероводорода является слабой сероводородной кислотой. В газообразном виде и в растворах H_2S проявляет восстановительные свойства за счет атомов серы в степени окисления -2 .

Сероводородной кислоте соответствуют два ряда солей: сульфиды и гидросульфиды.

Пероксид водорода обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

Вопросы и задания

1. Приведите 3—4 уравнения реакций, характеризующих окислительные свойства воды.

2*. Определите молярную концентрацию и массовую долю вещества в растворе, полученном при растворении оксида серы(VI) химическим количеством 3 моль в воде массой 180 г. Плотность полученного раствора примите равной 1 г/см^3 .

3*. Составьте уравнение реакции пероксида водорода с перманганатом калия в кислой среде.

4. Расчитайте объем (н. у.) сероводорода, который необходимо взять, чтобы в нем содержалось столько же молекул, сколько их содержится в воде массой 9 г.

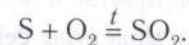
5. Определите массу раствора хлорида свинца(II) с массовой долей соли, равной 15 %, который полностью прореагирует с раствором сульфида калия массой 200 г и массовой долей K_2S , равной 10 %.

§ 47. Кислородсодержащие соединения серы

Оксиды серы и сернистая кислота

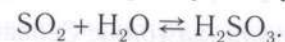
В соединениях с кислородом сера проявляет степени окисления $+4$ и $+6$.

Оксид серы (IV) — сернистый газ SO_2 — представляет собой газ с резким, характерным запахом, который получается при горении серы:

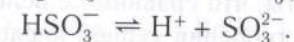
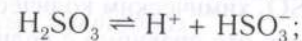


Одно из самых древних применений серы связано с окуриванием горящей серой жилищ, так как, как писал историк Плиний-старший в I в. до н. э., «запахи горения серы могут предохранять от всяких чародейств и прогнать всякую нечистую силу». Дезинфицирующие и бактерицидные свойства оксида серы(IV) используются и в настоящее время. Сернистый газ применяют для обработки овощехранилищ, фруктов, чтобы предотвратить загнивание.

Раствор SO_2 в воде (до 40 объемов SO_2 на 1 объем воды) — неустойчивая, двухосновная **сернистая кислота**, которая существует только в растворе:



Сернистая кислота является слабой кислотой, в водных растворах она диссоциирует ступенчато с образованием гидросульфит- и сульфит-ионов:

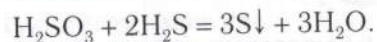


Сернистая кислота проявляет химические свойства, общие для кислот: взаимодействует с основными оксидами, основаниями, вступает в реакции обмена с солями других кислот, в частности вытесняет из солей более слабую угольную кислоту:

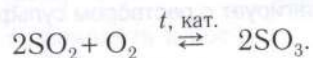


Промежуточное значение степени окисления серы в оксиде серы(IV) и сернистой кислоте обуславливает их способность проявлять как окислительные,

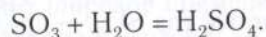
так и восстановительные свойства. (Составьте самостоятельно уравнения реакций сернистой кислоты с более сильными окислителями — кислородом и хлором.) В реакции с сероводородом сернистая кислота, наоборот, является окислителем:



Оксид серы(VI) получают, окисляя оксид серы(IV) в присутствии катализатора при температуре около 500 °С:



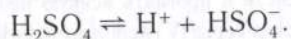
При обычных условиях оксид серы(VI) SO_3 — бесцветная едкая жидкость, которая при температуре ниже 17 °С превращается в белое кристаллическое вещество. Это типичный кислотный оксид, который взаимодействует с водой, образуя сильную *серную кислоту*:



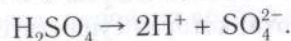
Серная кислота

Графическая формула и модель молекулы **серной кислоты** приведены на рисунке 79.

В концентрированных растворах серная кислота диссоциирует обратимо как слабый электролит:



В разбавленных растворах серная кислота является сильным электролитом, и ее диссоциацию описывают следующим образом:



Физические свойства серной кислоты. Серная кислота — тяжелая (плотность 1,83 г/см³), бесцветная маслянистая жидкость без запаха. Она смешивается с водой в любых отношениях.

Процесс растворения H_2SO_4 химическим количеством 1 моль сопровождается выделением 92 кДж теплоты, что сравнимо с величинами тепловых эффектов химических реакций. При растворении серной кислоты в воде происходит разогревание смеси, которое может сопровождаться ее разбрызгиванием. Поэтому **нельзя приливать воду к кислоте, следует при непрерывном перемешивании раствора вливать кислоту в воду.**

Выделение большого количества теплоты при взаимодействии серной кислоты с водой свидетельствует об образовании

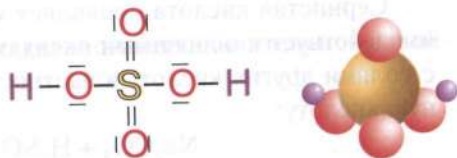


Рис. 79. Графическая формула и модель молекулы серной кислоты

прочных соединений между этими двумя веществами — **гидратов**: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, например: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и т. д. Способность серной кислоты образовывать гидраты позволяет использовать ее как водоотнимающий агент, например для осушения газов.

Химические свойства серной кислоты. Сульфаты. Разбавленная серная кислота проявляет все характерные для кислот свойства: взаимодействует с металлами, стоящими в ряду активности до водорода; с основными и амфотерными оксидами, с основаниями и солями. При этом образуются соли: средние — **сульфаты**, например K_2SO_4 , и кислые — **гидросульфаты**, например KHSO_4 .

Лабораторный опыт 6 (*11)

Исследование химических свойств разбавленного раствора серной кислоты

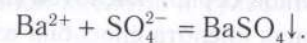
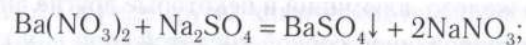
В пять пробирок поместите следующие вещества: в первую — металл (цинк или другой металл по выбору учителя), во вторую — основной оксид, в третью — раствор гидроксида натрия, в четвертую — раствор карбоната натрия, в пятую — раствор хлорида бария.

В каждую из пробирок прилейте по 1—2 см³ раствора разбавленной серной кислоты. (**Внимание!** Если реакция с основным оксидом протекает медленно, ускорьте ее протекание нагреванием.) Учтите, что реакция нейтрализации проводится только в присутствии индикатора, поэтому предварительно внесите несколько капель индикатора в раствор кислоты и отметьте изменение его окраски.

Какие признаки реакций вы наблюдаете? Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Какая из проведенных вами реакций является окислительно-восстановительной?

Сделайте вывод о химических свойствах разбавленной серной кислоты.

Среди сульфатов меньше других растворим сульфат бария. Поэтому **растворимые соли бария используются для качественного обнаружения серной кислоты и ее солей в водных растворах:**



В результате реакции образуется белый осадок сульфата бария.

*Лабораторный опыт 12

Обнаружение сульфат- и сульфид-ионов в растворах

Вам выданы две пробирки: в одной находится раствор сульфата натрия, в другой — раствор сульфида натрия объемом примерно 2 см³. В обе пробирки при-

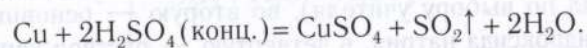
лейте несколько капель раствора нитрата меди(II). Обратите внимание на цвет осадка в одной из пробирок. Какие ионы вам удалось обнаружить? Укажите формулу вещества в осадке.

Во вторую пробирку добавьте 2—3 см³ раствора хлорида бария. Что вы наблюдаете? Какие ионы вам удалось обнаружить? Укажите формулу вещества в осадке. Какого оно цвета?

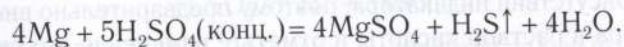
Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде. Сделайте вывод о возможности обнаружения сульфат- и сульфид-ионов в растворах.

Концентрированная серная кислота является более сильным окислителем, чем разбавленная. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с *металлами водород не выделяется*.

С металлами, стоящими в ряду активности после водорода (кроме золота и платины), реакция протекает с образованием оксида серы(IV) SO₂:



В реакции с металлами, находящимися в ряду активности до водорода, концентрированная серная кислота может восстанавливаться до SO₂, серы S или сероводорода H₂S в зависимости от активности металла и условий протекания реакции:

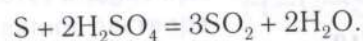


В результате реакции, как правило, образуется смесь продуктов восстановления серы. Но уравнение реакции записывают с указанием преобладающего продукта.

Чем выше реакционная способность металла (т. е. чем левее он стоит в ряду активности), тем вероятнее получение продукта с более низкой степенью окисления серы.

Напомним, что железо, алюминий и некоторые другие активные металлы пассивируются концентрированной серной кислотой (при н. у.).

Концентрированная серная кислота способна взаимодействовать с простыми веществами *неметаллами*, например с серой:

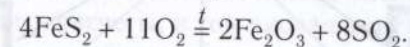


Окисляя многие сложные органические соединения, серная кислота обугливает бумагу, ткань, древесину, одежду и кожу. Поэтому обращаться с концентрированной серной кислотой надо осторожно.

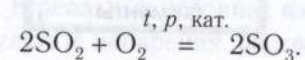
Производство серной кислоты

В качестве сырья для производства серной кислоты в промышленности используют сульфидные руды, серу, сероводород из сырой нефти, побочные продукты производства цемента, отходы металлургических производств. Отметим, что более 30 % серной кислоты в мире получают именно путем переработки отходов химических и металлургических производств.

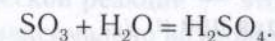
Рассмотрим производство серной кислоты из *пирита* FeS₂, который также называют *железный*, или *серный*, *колчедан*. Первая стадия процесса — обжиг пирита протекает в соответствии с уравнением:



Оксид серы(IV) окисляется до оксида серы(VI) в присутствии катализатора (платины или оксида ванадия(V)) при температуре 450 °С и давлении около 200 кПа:



Затем оксид серы(VI) поступает в башню, где поглощается концентрированной 96—98 %-й серной кислотой. Здесь SO₃ взаимодействует с водой, содержащейся в концентрированном растворе серной кислоты:



Водой оксид серы(VI) не поглощают, так как при этом образуется устойчивый «туман» из мельчайших капель серной кислоты, который плохо конденсируется.

В зависимости от длительности насыщения серной кислоты оксидом серы(VI) образуются концентрированный раствор серной кислоты, 100 %-я серная кислота, *олеум* (от лат. «масло») H₂SO₄ · nSO₃, т. е. раствор SO₃ в 100 %-й серной кислоте.

В Беларуси серная кислота производится на ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «Гродно Азот» и ряде других химических предприятий.

Области применения серной кислоты и сульфатов представлены на рисунке 80.



Серная кислота H₂SO₄ — тяжелая, бесцветная маслянистая жидкость без запаха.

Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, стоящими в ряду активности до водорода; с оксидами металлов; с основаниями; с солями.



Рис. 80. Применение серной кислоты

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами водород не выделяется. Железо и алюминий концентрированной серной кислотой пассивируются при н. у.

Для качественного обнаружения в водных растворах серной кислоты и ее солей используют растворимые соли бария.

Вопросы и задания

1*. Определите массу серы, сгоревшей в кислороде, если при этом выделилось 29,69 кДж теплоты. Рассчитайте химическое количество вещества оксида серы(IV), который при этом образовался. Тепловой эффект реакции горения серы составляет 296,9 кДж/моль.

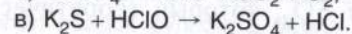
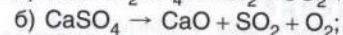
2. Пользуясь таблицей растворимости, составьте 2—3 уравнения реакций разбавленной серной кислоты с солями.

3. Рассчитайте объем концентрированного раствора серной кислоты (плотность 1,83 г/см³) с массовой долей 98 %, необходимого для растворения меди массой 6,4 г.

4*. Известный английский химик Хэмфри Дэви в 1808 г. описал взаимодействие открытого им бария с концентрированной серной кислотой: металл сначала тонул, а затем всплывал, окруженный пузырьками газа. Объясните, какие химические процессы наблюдал Дэви. Запишите уравнение реакции.

5*. Реакция превращения SO_2 в SO_3 является равновесной. Перечислите условия, позволяющие сместить равновесие в сторону образования конечного продукта. Какие из этих условий можно реализовать на производстве?

6. Расставьте коэффициенты в схемах следующих окислительно-восстановительных реакций:



Укажите окислитель и восстановитель.

§ 48. Понятие о выходе продукта химической реакции

Химические уравнения, составленные на основе закона сохранения массы веществ, позволяют проводить расчеты, в том числе вычислять выход продукта.

Выход продукта — важный показатель эффективности химического процесса. На его основании в реальном производственном процессе делается вывод о полноте превращения сырья, затратах энергии, необходимости введения дополнительных операций и пр. В реальных условиях из-за обратимости многих реакций, потерь вещества в результате испарения, растворения или образования побочных продуктов выход вещества всегда меньше того, который должен был бы получиться в соответствии с уравнением реакции. Следовательно, практический выход продукта реакции обычно всегда меньше, чем теоретический.



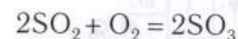
Выход продукта химической реакции — это отношение фактически полученного продукта к максимально возможному, вычисленному по уравнению реакции.

Обозначается относительный выход продукта реакции буквой греческого алфавита η (*эта*) и выражается в долях единицы или процентах.

Необходимо подчеркнуть, что выход продукта можно вычислять по отношению масс, объемов или химических количеств вещества:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \% ; \quad \eta = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}} \cdot 100 \% ; \quad \eta = \frac{n_{\text{практ}}}{n_{\text{теор}}} \cdot 100 \% .$$

Во всех этих случаях будет найдено одно и то же значение искомой величины. Например, если известно, что для реакции окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI):



выход составляет 80 % (или 0,8), то это означает, что из оксида серы(IV) массой 64 г (объемом 22,4 дм³, химическим количеством 1 моль) мы получим оксид серы(VI) массой не 80 г (объемом 22,4 дм³, химическим количеством 1 моль), а массой 80 г · 0,8 = 64 г (объемом 17,9 дм³, химическим количеством 0,8 моль).

Рассмотрим несколько примеров расчетов с использованием понятия «выход продукта реакции».

Пример 1. При сжигании серы массой 48 г получен оксид серы(IV) объемом (н. у.) 28,6 дм³. Определите выход продукта реакции.

Дано:	Решение
$m(S) = 48 \text{ г}$	1. Чтобы найти объем SO_2 , который теоретически можно получить из серы массой 48 г, запишем уравнение реакции:
$V_{\text{практ}}(\text{SO}_2) = 28,6 \text{ дм}^3$	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$.
$\eta = ?$	

Из серы химическим количеством 1 моль (32 г) согласно уравнению реакции получаем оксид серы(IV) химическим количеством 1 моль (22,4 дм³). Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 32 \text{ г S} \text{ — } 22,4 \text{ дм}^3 \text{ SO}_2 \\ 48 \text{ г S} \text{ — } x \text{ дм}^3 \text{ SO}_2 \\ V_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = \frac{48 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ дм}^3}{32 \text{ г}} = 33,6 \text{ дм}^3. \end{array}$$

2. Рассчитаем выход продукта реакции:

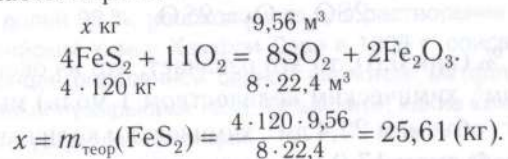
$$\eta = \frac{V_{\text{практ}}(\text{SO}_2)}{V_{\text{теор}}(\text{SO}_2)} = \frac{28,6 \text{ дм}^3}{33,6 \text{ дм}^3} = 0,85, \text{ или } 85 \%$$

Ответ: выход продукта реакции равен 85 %.

Пример 2. Определите массу пирита FeS_2 , который требуется подвергнуть обжигу для того, чтобы получить оксид серы(IV) объемом 8,96 м³, если выход продукта реакции составляет 90 %.

Дано:	Решение
$V(\text{SO}_2) = 8,96 \text{ м}^3$	1. Определяем теоретический объем оксида серы(IV):
$\eta = 90 \%$	$\eta = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}}$, откуда $V_{\text{теор}} = \frac{V_{\text{практ}}}{\eta}$;
$m(\text{FeS}_2) = ?$	$V_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = \frac{V_{\text{практ}}(\text{SO}_2)}{\eta} = \frac{8,96 \text{ м}^3}{0,9} \approx 9,96 \text{ м}^3$.

2. Составим уравнение реакции получения оксида серы(IV) и произведем расчет теоретической массы пирита:



Ответ: для получения оксида серы(IV) потребуется пирит массой 25,61 кг.

Вопросы и задания

1. Почему практический выход продукта реакции обычно меньше, чем рассчитанный теоретически по уравнению реакции?

2. В результате взаимодействия хлорида бария массой 200 г с серной кислотой выпал осадок сульфата бария массой 100 г. Рассчитайте выход продукта реакции. *Объясните причины несоответствия практического и теоретического выходов в данном случае.

3. Известно, что выход оксида серы(VI), полученного при окислении оксида серы(IV), равен 85 %. Определите массу, объем и химическое количество оксида серы(IV), вступившего в реакцию, если получен оксид серы(VI) массой 8 г.

4*. Определите массовую долю соли в растворе, полученном при растворении меди массой 3,2 г в растворе концентрированной серной кислоты ($w(\text{CuSO}_4) = 80 \%$) массой 20 г, если выход продукта реакции составляет 85 %.

5*. Вычислите массу раствора серной кислоты ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) с концентрацией 0,05 моль/дм³, который можно получить, используя пирит массой 1 кг с массовой долей примесей в руде, равной 25 %. Выход кислоты из руды равен 90 %.

§ 49. Азот и фосфор — p-элементы VA-группы

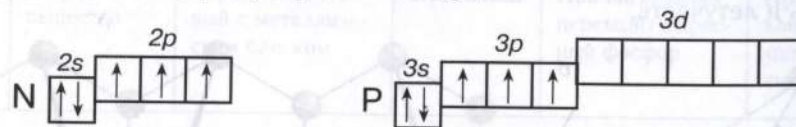
Положение в периодической системе

Азот и фосфор расположены в VA-группе периодической системы. К этой же группе периодической системы относятся мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Азот и фосфор являются неметаллами, мышьяк относят к полуметаллам, а сурьма и висмут принадлежат к металлам.



Соединения мышьяка чрезвычайно ядовиты, их широко использовали для уничтожения грызунов и насекомых. И тем не менее, в малых дозах соединения мышьяка входят в состав лекарств, например обезболивающих средств в стоматологии.

У атомов элементов VA-группы на внешнем электронном слое находится по 5 электронов, электронная конфигурация их внешнего электронного слоя ns^2np^3 , например: азота — $2s^22p^3$, фосфора — $3s^23p^3$.



В химических соединениях атомы азота и фосфора могут проявлять степени окисления от -3 до $+5$.

Атомы фосфора по сравнению с атомами азота имеют больший радиус, меньшее значение электроотрицательности. Фосфор чаще проявляет в соединениях степень окисления $+5$.

Распространенность в природе

Азот. Объемная доля этого простого вещества в воздухе составляет 78 %, он входит в состав земной коры и живых организмов. В космосе азот занимает по распространенности четвертое место, вслед за водородом, гелием и кислородом.

Фосфор в природе встречается только в виде соединений, важнейшими из которых являются минералы фосфориты и апатиты, содержащие фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Кроме того, фосфор является постоянной составной частью тканей организмов человека, животных и растений. Особенно много фосфора содержат кости и зубы: их химический состав почти полностью совпадает с формулой минерала фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Часть фосфора в организме человека распределена в мышечной, нервной и мозговой тканях. В виде производного фосфорной кислоты фосфор входит в состав нуклеиновых кислот — ДНК и РНК, осуществляющих передачу наследственных свойств организма. Из фосфора, поступающего в организм человека с пищей, главным образом с яйцами, мясом, молоком и хлебом, строится АТФ — аденозинтрифосфорная кислота.

Простые вещества

Простое вещество **азот** состоит из двухатомных молекул N_2 (см. рис. 20). В молекуле N_2 атомы азота связаны между собой тройной ковалентной неполярной связью (одна σ -связь и две π -связи). Энергия тройной связи велика и составляет 946 кДж/моль. Поэтому разрыв связей и образование атомов из молекул азота осуществляется только при температуре выше 3000 °С. Высокая прочность связи в молекулах обуславливает химическую инертность азота.

Химический элемент **фосфор** образует несколько аллотропных модификаций, различающихся между собой по строению, физическим свойствам и химической активности. **Белый фосфор** состоит из молекул P_4 , имеющих форму тетраэдра (рис. 81, а). Молекулярное строение этого вещества обуславливает его легкоплавкость и летучесть.

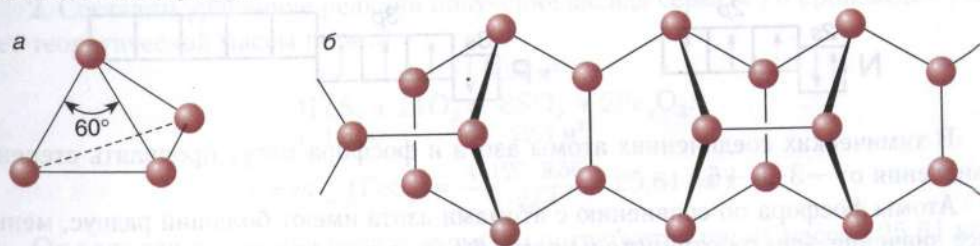


Рис. 81. Строение белого (а) и красного (б) фосфора

Красный фосфор имеет атомную полимерную структуру, в которой каждый атом фосфора связан с тремя другими атомами ковалентными связями (рис. 81, б).

Аллотропные модификации фосфора при записи уравнений химических реакций для упрощения обозначают буквой **P**.

При нагревании под давлением примерно в 1200 раз большим, чем атмосферное давление, белый фосфор переходит в **черный**, который имеет атомную слоистую кристаллическую решетку. Черный фосфор по своим физическим свойствам похож на металл: он проводит электрический ток и блестит.

Физические свойства азота и фосфора приведены в таблице 20. Отметим, что азот плохо растворим в воде.

Таблица 20. Физические свойства азота и фосфора

Вещество	Агрегатное состояние при обычных условиях	Цвет	Запах	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Азот N_2	Газ, не сжимается при обычной температуре	Бесцветный	Без запаха	–210	–196
Фосфор белый P_4	Твердое вещество	Белый, в темноте на воздухе светится зеленовато-желтым цветом	Чесночный	44 Воспламеняется при нагревании	281
Фосфор красный P	Твердое вещество	Красно-бурый до фиолетового	Без запаха	590 При нагревании превращается в белый фосфор	Возгоняется около 400
Фосфор черный P	Твердое вещество	Черно-фиолетовый с металлическим блеском	Без запаха	При нагревании переходит в красный фосфор	При нагревании переходит в красный фосфор

Химические свойства простых веществ азота (рис. 82) и фосфора (рис. 83) также существенно различаются. При взаимодействии с кислородом азот и фосфор проявляют **восстановительные свойства**, а в реакциях с металлами — **окислительные**.

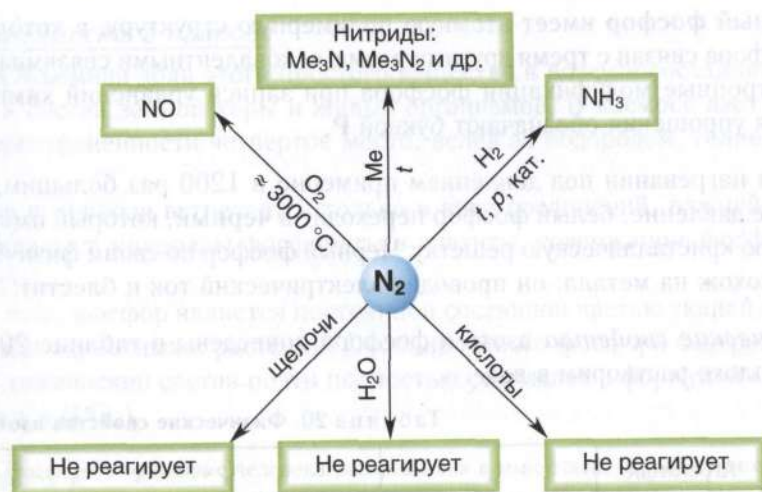


Рис. 82. Основные химические свойства азота

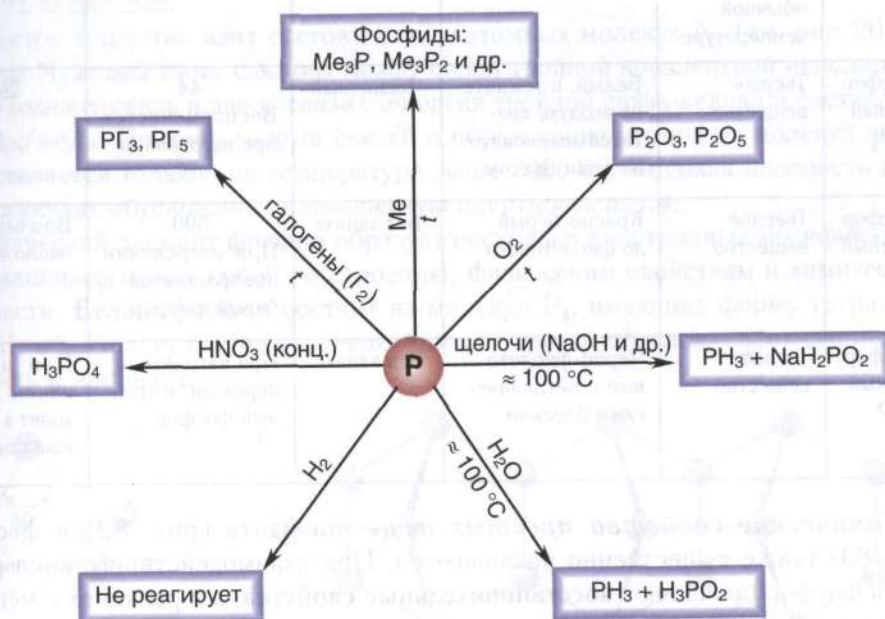


Рис. 83. Основные химические свойства фосфора



Появление блуждающих огней на старых кладбищах и болотах вызвано воспламенением на воздухе фосфина PH_3 и других соединений фосфора с водородом. Эти газообразные вещества образуются при разложении органических соединений, содержащих фосфор. На воздухе продукты соединения фосфора с водородом самовоспламеняются с образованием светящегося пламени и капелек фосфорной кислоты — продукта взаимодействия оксида фосфора(V) с водой. Эти капельки создают размытый контур «привидения».

Применение простых веществ

Основная область применения азота — производство аммиака. Азот применяют также для создания инертной среды при сушке взрывчатых веществ, при хранении ценных произведений живописи и рукописей. Кроме того, азотом наполняют электрические лампы. Красный фосфор используют для производства спичек, фосфорной кислоты, которая, в свою очередь, идет на производство фосфорных удобрений и кормовых добавок для животноводства. Кроме того, фосфор применяют для производства ядохимикатов.



В химических соединениях атомы азота и фосфора могут проявлять степени окисления от -3 до $+5$.

Простое вещество фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, различающихся между собой по строению молекул, физическим свойствам и химической активности. Белый фосфор активнее красного.

Азот и фосфор проявляют как восстановительные, так и окислительные свойства.

Вопросы и задания

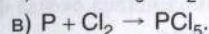
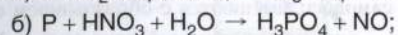
1. Определите степени окисления атомов азота в следующих соединениях: N_2 , NH_3 , N_2O , HNO_3 , N_2O_5 , NO . Какие из перечисленных веществ обладают только окислительными свойствами?
2. Простое вещество фосфор получают восстановлением углеродом из фосфата кальция в присутствии песка (SiO_2). Продуктами реакции являются фосфор, силикат кальция и оксид углерода(II). Запишите уравнение этой реакции. *Рассчитайте массу фосфата кальция, необходимого для получения фосфора химическим количеством 5 моль, если выход реакции равен 90 %.
3. В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония по схеме:



Придумайте и решите задачу, в условии которой была бы указана масса исходного вещества, а требовалось бы найти химическое количество одного из продуктов реакции.

4*. Определите массу соединения, которое получится при нагревании металлического магния массой 7,2 г в азоте объемом (н. у.) 10 дм^3 .

5. Расставьте коэффициенты в схемах следующих окислительно-восстановительных реакций:



Укажите окислитель и восстановитель.

§ 50. Аммиак. Соли аммония

Среди соединений азота с водородом одним из важнейших является **аммиак** NH_3 . Химическая связь между атомами азота и водорода в молекуле аммиака NH_3 является ковалентной полярной, общие электронные пары сильно смещены к атому азота, степень окисления которого в аммиаке равна -3 .

Молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды (рис. 84), в вершине которой расположен атом азота, а основание пирамиды составляет треугольник из атомов водорода.

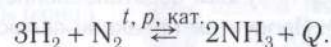
Физические свойства аммиака

Аммиак — бесцветный газ, с резким характерным запахом, хорошо растворим в воде. 20—25 %-й раствор аммиака в воде называют *аммиачной водой*, а 5—10 %-й — *нашатырным спиртом*.

Аммиак сжижается под небольшим давлением (температура его кипения $-33,4^\circ C$) и имеет высокую теплоту испарения.

Получение аммиака

В промышленности аммиак синтезируют из простых веществ азота и водорода:



Эта реакция является обратимой и экзотермической, т. е. происходит с выделением теплоты.

В заводских условиях синтез аммиака осуществляют в присутствии катализатора (губчатого железа с примесями оксида алюминия Al_2O_3 и оксида калия K_2O) при давлении 30—100 МПа и температуре около $450-500^\circ C$. Эти условия считаются оптимальными для экономически целесообразного синтеза аммиака.

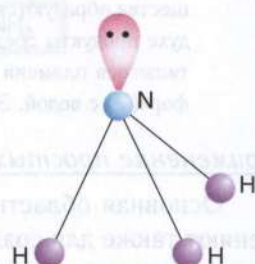
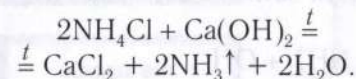


Рис. 84. Схема строения молекулы аммиака

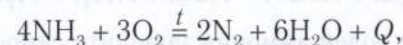
В лаборатории аммиак обычно получают взаимодействием при нагревании твердых веществ — хлорида аммония (*нашатыря*) NH_4Cl и гидроксида кальция (*гашеной извести*) $Ca(OH)_2$ (рис. 85):



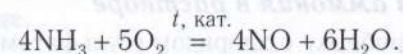
Химические свойства аммиака

Аммиак характеризуется высокой реакционной активностью. Наличие атома азота в степени окисления -3 обуславливает его восстановительные свойства. С другой стороны, атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, которая может принимать участие в образовании химических связей по донорно-акцепторному механизму.

Аммиак проявляет **восстановительные свойства**, реагируя с различными окислителями, в частности с *кислородом*. В зависимости от условий проведения реакция аммиака с кислородом протекает по-разному. В кислороде аммиак горит с образованием азота:



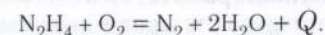
а в присутствии катализатора (платина, оксиды железа или хрома) образуются оксид азота(II) и водяной пар:



Помните: смеси аммиака с кислородом или воздухом могут взрываться, поэтому они опасны.



Соединение азота с водородом — *гидразин* N_2H_4 сгорает на воздухе с образованием газообразных продуктов и выделением большого количества теплоты, что позволяет применять гидразин в качестве ракетного топлива:



Восстановительные свойства аммиака могут проявляться в реакциях и с *другими окислителями*. Например, аммиак взаимодействует с галогенами:

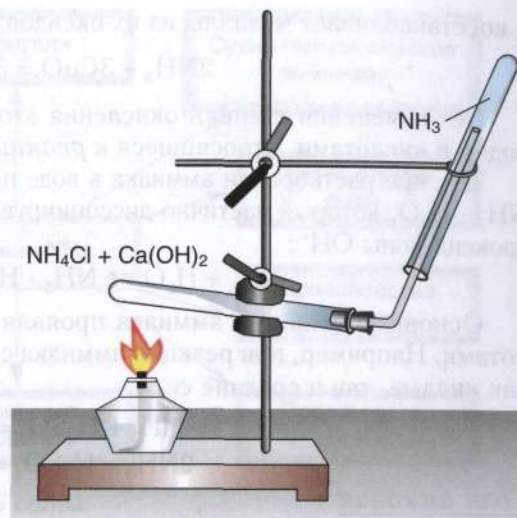
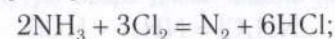
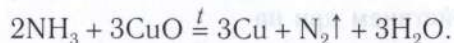


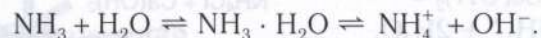
Рис. 85. Получение аммиака в лаборатории

восстанавливает металлы из их оксидов:

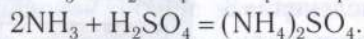
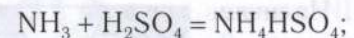


Без изменения степени окисления атома азота аммиак вступает в реакции с водой и кислотами, относящиеся к *реакциям соединения*.

Так, при растворении аммиака в воде происходит образование гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который частично диссоциирует, образуя катионы аммония NH_4^+ и гидроксид-ионы OH^- :

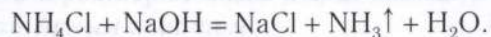


Основные свойства аммиака проявляются и при его взаимодействии с кислотами. Например, при реакции аммиака с серной кислотой могут образовываться как кислые, так и средние соли:



Соли аммония

Соли аммония проявляют как типичные для всех солей свойства, так и некоторые специфические, присущие только им. Как и другие соли, соли аммония диссоциируют в водных растворах с образованием катионов аммония и анионов кислотных остатков. Они взаимодействуют с кислотами, основаниями и другими солями, если соблюдаются условия протекания реакций обмена. Взаимодействие солей аммония со *щелочами* служит *качественной реакцией на ион аммония* NH_4^+ , так как в результате этой реакции образуется газ с характерным запахом — аммиак:



(Примеры других реакций солей аммония запишите самостоятельно.)

Лабораторный опыт 7 (*13)

Обнаружение ионов аммония в растворе

Получите у учителя пробирку с хлоридом (сульфатом) аммония и добавьте к нему раствор гидроксида натрия объемом 1—2 см³. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, второй конец которой держите в пробирке над водой с несколькими каплями фенолфталеина.

Напишите формулы исходных веществ и продуктов реакции. Составьте уравнение химической реакции в молекулярном и ионном виде.

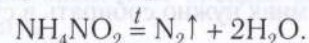
Сделайте вывод о проделанной работе.

Одним из характерных свойств солей аммония является их *неустойчивость при нагревании*. Например, хлорид аммония (нашатырь) NH_4Cl разлагается при нагревании с выделением аммиака:

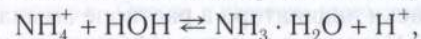


Рис. 86. Применение аммиака и его солей

Если же соответствующая соли аммония кислота является окислителем, то реакция разложения при нагревании протекает иначе, например:



В водных растворах соли аммония подвергаются гидролизу по катиону:



поэтому растворы этих солей имеют *кислую реакцию* (окрашивают лакмус в красный цвет).

Применение аммиака и его солей представлено на рисунке 86.



Аммиак — бесцветный газ, с резким характерным запахом, хорошо растворим в воде.

Аммиак проявляет восстановительные свойства, реагируя с различными окислителями.

Аммиак вступает в реакции соединения с водой и кислотами.

Вопросы и задания

1. Водный раствор аммиака изменяет окраску фенолфталеина с бесцветной на малиновую. О каких свойствах аммиачной воды это свидетельствует? Приведите 1—2 уравнения химических реакций, подтверждающих эти свойства.

2*. Объясните, почему при получении аммиака в лаборатории его рекомендуют собирать в пробирку, перевернутую вверх дном. Можно ли собирать аммиак путем вытеснения воды? Почему?

3*. Определите объем (н. у.) аммиака, который выделится при реакции хлорида аммония с гашеной известью массой 500 г, содержащей 5 % примесей. Выход реакции 85 %.

4. Составьте уравнения диссоциации в водных растворах сульфата, хлорида, фосфата аммония. Рассчитайте молярную концентрацию и массовую долю соли в растворе, полученном при добавлении хлорида аммония химическим количеством 4 моль в воду массой 200 г. Плотность полученного раствора равна 1 г/см³.

5*. Определите массу азота, который выделится при термическом разложении нитрита аммония NH₄NO₂ массой 76 г. Какой объем займет выделившийся газ при н. у.?

*Практическая работа 7

Получение аммиака и изучение его свойств

1. Получение и собирание аммиака. Получите у учителя пробирку со смесью хлорида аммония и гидроксида кальция. Для проведения опыта соберите прибор для получения газов. При закреплении прибора в лапке штатива обратите внимание на наклон пробирки. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой держите в пробирке над водой, поджвеченной несколькими каплями лакмуса или фенолфталеина. Пробирку со взятой смесью прогрейте сначала всю, а затем нагрейте в том месте, где находится смесь. При выполнении опыта строго соблюдайте правила-безопасного поведения!

Почему газообразный аммиак нужно собирать в сухую пробирку, расположенную отверстием вниз?

II. Изучение свойств аммиака. 1. Взаимодействие с водой. Обратите внимание на изменение окраски индикатора в растворе аммиака. Какой характер проявляет раствор аммиака? Укажите значение pH в растворе (больше или меньше 7). Присутствие каких ионов вы обнаружили при помощи индикатора?

2. Взаимодействие с кислотами. а) Пропустите газообразный аммиак через раствор серной кислоты, предварительно поджвеченный лакмусом. Какие изменения вы отметили? б) К раствору аммиака в воде из первого опыта прибавьте соляную кислоту до появления признаков химической реакции. Почему изменяется окраска индикатора?

Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Сделайте вывод из проделанной работы.

* § 51. Оксиды азота. Азотистая кислота

К важнейшим кислородсодержащим соединениям азота относятся оксиды, кислородсодержащие кислоты и их соли.

Оксиды азота

Для азота известны оксиды, отвечающие всем его положительным степеням окисления (+1, +2, +3, +4, +5) (табл. 21).

Таблица 21. Оксиды азота

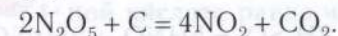
Название	Формула	Окраска, агрегатное состояние	Кислотно-основные свойства	Продукт взаимодействия с водой
Оксид азота(I)	N ₂ O	Бесцветный газ	Несолеобразующий	—
Оксид азота(II)	NO	Бесцветный газ	Несолеобразующий	—
Оксид азота(III)	N ₂ O ₃	Темно-синяя жидкость	Кислотный	Азотистая кислота HNO ₂
Оксид азота(IV)	NO ₂	Бурый газ, ниже 21,2 °C — бурая жидкость	Кислотный	Смесь азотистой HNO ₂ и азотной HNO ₃ кислот
Оксид азота(V)	N ₂ O ₅	Бесцветные кристаллы	Кислотный	Азотная кислота HNO ₃

Оксид азота(I) N₂O и оксид азота (II) NO — несолеобразующие оксиды, остальные — солеобразующие кислотные оксиды. Все оксиды азота, за исключением оксида азота(I), ядовиты.

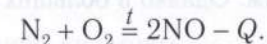


Еще в XVIII в. было замечено, что вдыхание небольших количеств оксида азота(I) N₂O приводит к безудержному веселью. Отсюда и название этого соединения — «веселящий газ». Длительное время его использовали в медицине для наркоза.

Все оксиды азота проявляют окислительные свойства, которые наиболее сильно выражены у N₂O₅ (почему?):



Наибольшее практическое значение имеют оксид азота(II) и оксид азота(IV). Вы уже знаете, что только **оксид азота(II) NO** можно получить при непосредственном взаимодействии азота и кислорода:



Эта реакция протекает при температуре порядка 3000 °C в электрическом разряде. В природе она осуществляется во время грозы.

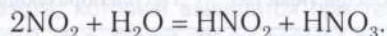
При взаимодействии бесцветного оксида азота(II) с кислородом воздуха образуется **оксид азота(IV)**, имеющий бурую окраску:



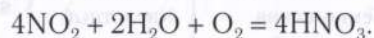
Поэтому говорят, что оксид азота(II) «буреет» на воздухе. Рассматриваемая реакция является экзотермической и обратимой. При повышении температуры и

понижении давления равновесие в системе в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево. Поэтому в атмосфере могут одновременно присутствовать как оксид азота(II), так и оксид азота(IV).

При растворении оксида азота(IV) в охлажденной воде одновременно образуются две кислоты — *азотистая* HNO_2 и *азотная* HNO_3 :

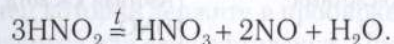


В присутствии кислорода образуется только азотная кислота:

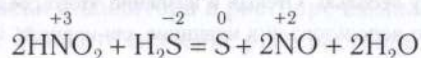


Азотистая кислота

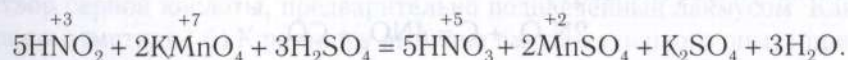
Азотистая кислота HNO_2 — слабая кислота, которая существует только в растворе (рис. 87). При нагревании диспропорционирует:



Наличие в молекулах азотистой кислоты атомов азота в промежуточной степени окисления +3 приводит к тому, что кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Так, она является окислителем по отношению к сероводороду:



и восстановителем в реакции с перманганатом калия KMnO_4 :



Соли азотистой кислоты — *нитриты*, кроме AgNO_2 , хорошо растворимы в воде. Они используются в качестве пищевых добавок, в частности для придания приятного розового цвета мясным изделиям. Однако в больших дозах нитриты ядовиты.



Азот образует несколько оксидов, в которых он проявляет степени окисления от +1 до +5.

При непосредственном взаимодействии азота и кислорода можно получить только оксид азота(II) NO .

Окислительные свойства наиболее сильно выражены у N_2O_5 .

Азотистая кислота HNO_2 — слабая кислота, которая существует только в растворе.

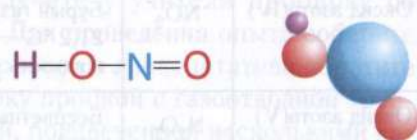


Рис. 87. Графическая формула и модель молекулы азотистой кислоты

Вопросы и задания

1. Определите относительную плотность оксида азота(II) по: а) водороду; б) кислороду.
2. Рассчитайте химическое количество оксида азота(IV), которое можно получить в результате окисления оксида азота(II) объемом (н. у.) $44,8 \text{ дм}^3$ кислородом воздуха.
3. Напишите структурные формулы азотистой кислоты и нитрит-иона. Какой тип гибридизации атомных орбиталей наблюдается у атома азота в этих соединениях?
4. Рассчитайте массу перманганата калия, необходимого для окисления азотистой кислоты массой 94 г. Определите химическое количество азотной кислоты, которая при этом образуется.
- 5*. Оксид азота(V) массой 21,6 г растворен в воде объемом 2 дм^3 . Рассчитайте массовую долю азотной кислоты в образовавшемся растворе, а также ее молярную и массовую концентрации, учитывая, что плотность раствора равна $1,05 \text{ г/см}^3$.

§ 52. Азотная кислота. Нитраты

С азотной кислотой и ее солями вы знакомы из курса химии 10-го класса. Рассмотрим их свойства более подробно.

Строение молекулы азотной кислоты

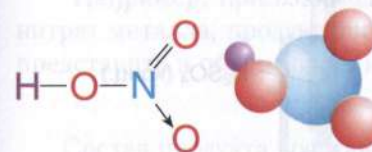


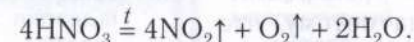
Рис. 88. Графическая формула и модель молекулы азотной кислоты

Графическая формула и модель молекулы азотной кислоты приведены на рисунке 88.

В молекуле азотной кислоты атом азота образует четыре ковалентные связи с атомами кислорода, следовательно, **валентность азота в азотной кислоте равна четырем**. Не следует путать это значение валентности, равное числу ковалентных связей атома азота, со степенью окисления азота, равной +5, так как все пять электронов атома азота смещены к атомам кислорода.

Физические свойства азотной кислоты

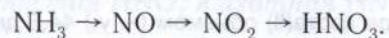
Азотная кислота — бесцветная жидкость, с резким удушливым запахом. Температура кипения ее равна $+83 \text{ }^\circ\text{C}$, а плотность — $1,51 \text{ г/см}^3$. Азотная кислота «дымит» на воздухе и окрашивается в желтый цвет, который придает ей оксид азота(IV), образующийся при частичном разложении кислоты на свету и при нагревании:



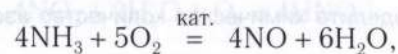
С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях.

Получение азотной кислоты

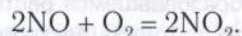
Сырьем для получения азотной кислоты в промышленности служат азот и водород. Азот превращают в аммиак, а затем процесс осуществляют по следующей схеме:



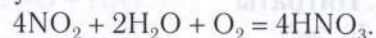
Сначала аммиак окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора (сплава платины и родия) до оксида азота(II):



а затем оксид азота(II) — до оксида азота(IV):

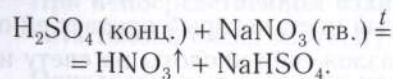


При растворении оксида азота(IV) в воде в присутствии кислорода воздуха получают азотную кислоту:



Процесс получения азотной кислоты сложен, включает в себя много стадий и требует большого количества оборудования. На тех промышленных предприятиях, где пренебрегают очисткой газов, выбрасываемых в атмосферу, из фабричных труб выходят шлейфы желтого цвета. Это — оксид азота(IV) NO_2 , получающийся при окислении оксида азота(II) кислородом воздуха. Несмотря на веселое название такого дыма — «лисий хвост», он вовсе не безобиден. При действии влаги из NO_2 получается азотная кислота, на землю выпадает «кислотный дождь».

В лабораторных условиях азотную кислоту можно получить действием концентрированной серной кислоты на твердый нитрат натрия при незначительном нагревании (рис. 89):



Реакция возможна потому, что азотная кислота более летуча, чем серная. При нагревании азотная кис-

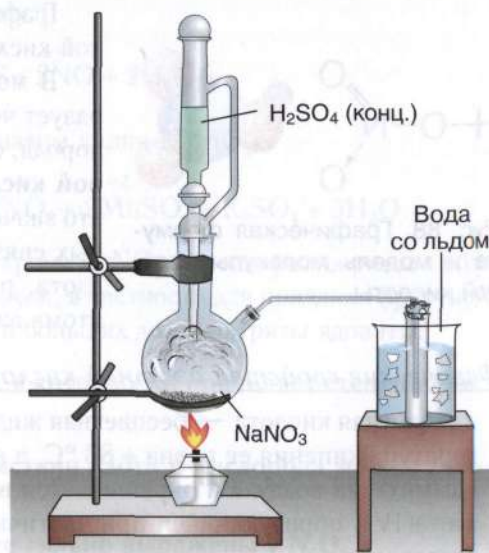


Рис. 89. Получение азотной кислоты в лабораторных условиях

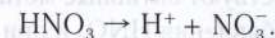
лота переходит в пар, который затем, охлаждаясь в приемнике, превращается в жидкость.



Способ получения азотной кислоты по обменной реакции открыл более 350 лет назад немецкий химик и аптекарь И. Р. Глаубер. В результате взаимодействия нитрата калия с серной кислотой Глаубер получил «спиритус нутри» — «дух селитры». А в России в старину азотную кислоту называли «селитряной дымистой водкой».

Химические свойства азотной кислоты

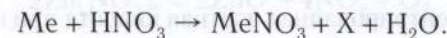
В водных растворах молекулы HNO_3 полностью диссоциируют на ионы:



Разбавленная азотная кислота проявляет характерные для кислот свойства: изменяет окраску индикаторов, вступает в реакции с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями. (Запишите самостоятельно примеры реакций.)

Самым характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная **окислительная способность**. Сильным окислителем она является за счет атома азота в степени окисления +5. Поэтому при взаимодействии азотной кислоты с восстановителями одним из продуктов реакции всегда является **соединение азота в более низкой степени окисления, чем в азотной кислоте: оксид азота(IV) NO_2 , оксид азота(II) NO , оксид азота(I) N_2O , азот N_2 , аммиак NH_3 .**

Например, при взаимодействии азотной кислоты с **металлами** образуются нитрат металла, продукт восстановления азотной кислоты (X) и вода. Это можно представить в общем виде, как:

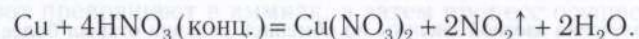


Состав продукта восстановления азотной кислоты (X) зависит от многих факторов, но прежде всего от концентрации кислоты в растворе и от природы металла (рис. 90). Напомним, что при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется.

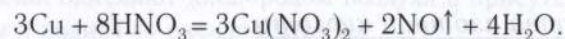


Рис. 90. Продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами

При взаимодействии *концентрированной азотной кислоты* с малоактивными металлами образуются оксид азота(IV), нитрат металла и вода:



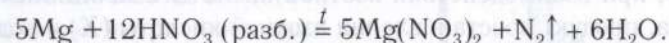
При взаимодействии *разбавленной азотной кислоты* с малоактивными металлами образуются соль металла, оксид азота(II) и вода, например:




Если с кислотой взаимодействуют активные металлы (например, Ca, Mg, Zn), то при увеличении степени разбавления HNO_3 и при повышении температуры последовательно образуются продукты восстановления азота (см. рис. 90): оксид азота(II) NO, оксид азота(I) N_2O , азот N_2 и нитрат аммония NH_4NO_3 .

Образование соли — нитрата аммония — при реакции металла с сильно разбавленной азотной кислотой объясняется взаимодействием образующего аммиака с избытком кислоты в растворе.

Фактически при действии азотной кислоты на металлы образуются смеси почти всех указанных веществ; но в различных соотношениях в зависимости от природы металла, концентрации кислоты и условий проведения реакции. Например, взаимодействие магния с разбавленной азотной кислотой при 80°C протекает в соответствии с уравнением:

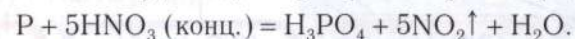


Напомним, что концентрированная азотная кислота при низких температурах не взаимодействует с железом, хромом, алюминием, свинцом («пассивирует» их).

 Смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1 : 3 называется «царской водкой», потому что растворяет «царя металлов» — золото — и другие благородные металлы. Растворение золота в «царской водке» может быть упрощенно описано следующим уравнением реакции:



Кроме металлов, азотная кислота окисляет и *неметаллы*, например серу и фосфор:



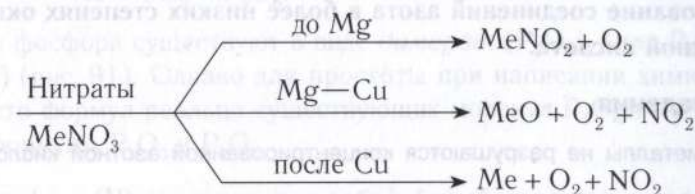
Азотная кислота способна окислять как сложные неорганические (сероводород, иодоводород, сернистый газ и др.), так и многие органические вещества, например углеводороды, спирты.

Азотная кислота разрушает также кожу, ткани, а древесные опилки и стружки при соприкосновении с ней воспламеняются. **Помните: при работе с азотной кислотой надо соблюдать осторожность!**

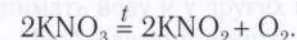
Соли азотной кислоты

Как вы уже знаете, соли азотной кислоты называются **нитратами**. Нитраты ядовиты.

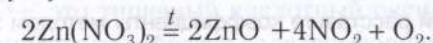
Все нитраты разлагаются при нагревании, но состав продуктов разложения зависит от положения металла соли в ряду активности металлов. Запомните несложное правило:



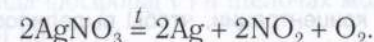
Нитраты металлов, стоящих в ряду активности левее магния, разлагаются при нагревании с образованием нитрита металла и кислорода:



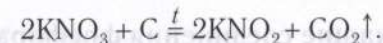
При разложении нитратов металлов, стоящих в ряду активности от магния до меди включительно, образуются оксид металла, оксид азота(IV) и кислород:



При разложении нитратов благородных металлов, стоящих в ряду активности правее меди, образуются металлы в свободном состоянии, оксид азота(IV) и кислород:



Поскольку во всех случаях выделяется кислород, все нитраты при нагревании проявляют окислительные свойства. Если бросить в расплавленную селитру поочередно кусочки угля и серы, то можно наблюдать их горение в выделяющемся кислороде. Вспышку на тлеющем угольке используют для *качественного определения* нитратов:



Применение азотной кислоты и нитратов

Азотная кислота используется в промышленности для получения нитратов и органических нитросоединений.

Селитры используются в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений. Нитраты калия, аммония и натрия применяют для производства черного пороха и взрывчатых веществ, нитраты серебра — в медицинских целях.



Азотная кислота — бесцветная жидкость, с резким удушливым запахом, на воздухе «дымит» и окрашивается в желтый цвет.

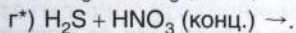
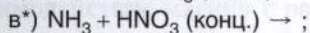
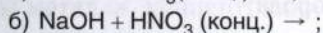
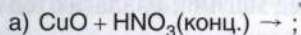
Самым характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность.

При взаимодействии азотной кислоты с восстановителями происходит образование соединений азота в более низких степенях окисления, чем в азотной кислоте.

Вопросы и задания

1. Какие металлы не разрушаются концентрированной азотной кислотой? Чем это объясняется?

2. Закончите уравнения реакций:

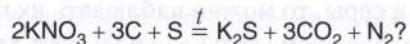


Какие из них являются окислительно-восстановительными? В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: оксид азота(IV) \rightarrow азотная кислота \rightarrow нитрат калия \rightarrow нитрит калия.

4*. При разложении нитрата аммония массой 3,20 г образовалась вода и выделился оксид азота(I). Определите массу магния, который необходимо взять для реакции с азотной кислотой определенной концентрации, чтобы выделилось такое же химическое количество оксида азота(I).

5*. Какой объем (н. у.) займут газы, выделяющиеся при взрыве черного пороха массой 1 кг, если реакция протекает по уравнению:

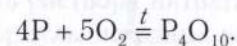


§ 53. Кислородсодержащие соединения фосфора

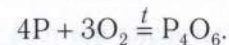
Фосфор образует оксид фосфора(V), оксид фосфора(III) и кислородсодержащие кислоты, среди которых наиболее важное промышленное применение находит фосфорная кислота.

Оксиды

При сжигании белого или красного фосфора в кислороде образуется оксид фосфора(V) в виде белого дыма, который оседает на стенках сосуда:



Взаимодействие фосфора с кислородом при недостатке последнего ведет к образованию оксида фосфора(III):



Оксиды фосфора существуют в виде димеров: $(\text{P}_2\text{O}_3)_2$ (или P_4O_6) и $(\text{P}_2\text{O}_5)_2$ (или P_4O_{10}) (рис. 91). Однако для простоты при написании химических уравнений вместо формул реально существующих молекул P_4O_6 и P_4O_{10} можно записывать формулы P_2O_3 и P_2O_5 .

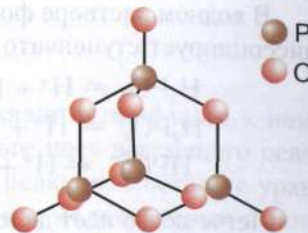
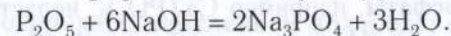
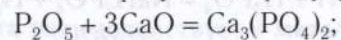


Рис. 91. Строение молекулы P_4O_{10}

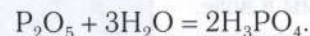
Оксид фосфора(V) представляет собой белый порошок, который энергично поглощает пары воды из воздуха и постепенно превращается в прозрачную расплывшуюся массу. Благодаря этому свойству — гигроскопичности — оксид фосфора(V) способен отнимать воду и у других веществ. Поэтому он широко используется как осушитель. Необходимо помнить, что многие органические вещества обугливаются при действии на них оксида фосфора(V). Он может вызвать сильные ожоги при попадании на кожу.

Оксид фосфора(V) — это типичный кислотный оксид, он взаимодействует с основными оксидами и щелочами, образуя соли фосфорной кислоты — *фосфаты*:



При растворении оксида фосфора(V) в щелочах могут также образовываться и кислые соли фосфорной кислоты.

При взаимодействии оксида фосфора(V) с избытком воды получают ортофосфорную кислоту H_3PO_4 :



В названии кислоты H_3PO_4 приставку «орто-» часто опускают и говорят — фосфорная кислота.

Фосфорная кислота и ее соли

Графическая формула и модель молекулы **фосфорной кислоты** приведены на рисунке 92.

Фосфорная кислота представляет собой твердое прозрачное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде в любых соотношениях.

В водном растворе фосфорная кислота диссоциирует ступенчато:

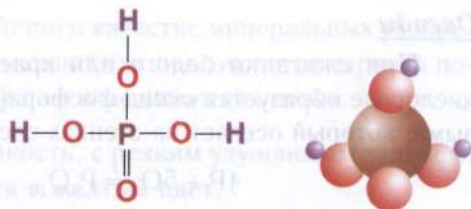
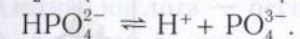
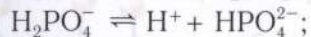
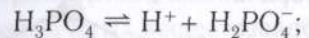
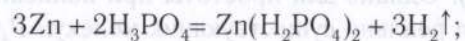


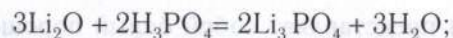
Рис. 92. Графическая формула и модель молекулы фосфорной кислоты

Легче всего идет диссоциация по первой ступени, труднее всего — по третьей. По сравнению с азотной кислотой фосфорная кислота гораздо слабее.

Фосфорная кислота проявляет все свойства, характерные для кислот. Она взаимодействует с металлами, стоящими в ряду активности до водорода, с выделением водорода:



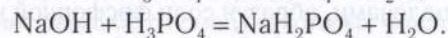
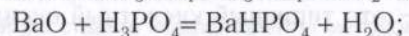
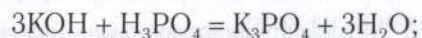
с основными оксидами:



с основаниями:

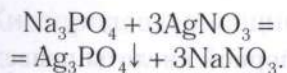


При этом в зависимости от соотношения реагентов образуются средние или кислые соли фосфорной кислоты, например:



Средние соли — **фосфаты**, например $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, нерастворимы в воде, кроме фосфатов щелочных металлов. Из кислых солей **гидрофосфаты** (кроме гидрофосфатов натрия, калия и аммония), например CaHPO_4 , мало растворимы в воде, а большинство **дигидрофосфатов**, например $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, хорошо растворимы в воде.

При действии на средние фосфаты нитрата серебра(I) выпадает осадок фосфата серебра(I) желтого цвета (рис. 93):



Эта реакция является *качественной на фосфат-ионы*.



Рис. 93. Качественная реакция на фосфат-ионы

Лабораторный опыт 8 (*14)

Обнаружение фосфат-ионов в растворе

Налейте в пробирку 1—2 см³ раствора фосфата калия и прибавьте к нему несколько капель раствора нитрата серебра(I). Отметьте цвет выпавшего осадка, напишите формулы исходных веществ и продуктов реакции. Составьте уравнение химической реакции обнаружения фосфат-ионов в молекулярном и ионном виде.

Сделайте вывод о возможности обнаружения фосфат-ионов в растворе.

В отличие от азотной кислоты для фосфорной кислоты не характерны окислительные свойства за счет анионов.

Применение фосфорной кислоты и фосфатов

Фосфорная кислота используется как катализатор в органическом синтезе, например при синтезе этанола из этена, для производства кормовых добавок, придания кисловатого привкуса безалкогольным напиткам, осветления сахара. Но основная часть фосфорной кислоты расходуется на производство фосфатов, использующихся в качестве минеральных удобрений. Кроме того, фосфаты применяют в медицине; для пропитки тканей, древесины и пластмасс с целью придания им огнестойкости; при производстве стиральных порошков.



Оксид фосфора(V) взаимодействует с основными оксидами и щелочами.

При взаимодействии оксида фосфора(V) с водой образуется фосфорная кислота H_3PO_4 .

Фосфорная кислота взаимодействует с металлами, стоящими в ряду активности до водорода, с выделением водорода; с оксидами металлов; с основаниями.

Качественной на фосфат-ионы в растворе является реакция с нитратом серебра(I).

Вопросы и задания

1. Запишите уравнение реакции горения фосфора в кислороде. Рассчитайте массу оксида фосфора(V), который можно получить из фосфора химическим количеством 5 моль.

2. Напишите уравнения диссоциации фосфорной кислоты в воде. *Почему диссоциация многоосновных слабых кислот наибольшая на первой ступени и наименьшая на последней ступени?

3. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства фосфорной кислоты.

4*. Определите массу раствора фосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 , равной 80 %, которую можно получить из фосфора массой 31 кг, содержащего 5 % примесей.

5. Рассчитайте химическое количество нитрата серебра(I), необходимого для полного осаждения фосфат-ионов из раствора фосфорной кислоты массой 250 г с массовой долей кислоты, равной 0,04.

§ 54. Минеральные удобрения

Удобрения — это вещества, которые содержат химические элементы, необходимые для питания и роста растений, и вносятся в почву для повышения урожайности. В росте и развитии растений принимают участие около 60 химических элементов. Некоторые требуются в большом количестве (углерод, кислород, водород), другие — в меньшем (азот, фосфор, калий, сера, магний, железо, кальций и др.), а некоторых (их называют *микроэлементами*) требуется совсем мало. Углерод, кислород и водород растения получают из воздуха и воды, остальные элементы — из почвенных растворов. Эти элементы вносятся в почву главным образом в виде растворимых соединений.

По питательным элементам удобрения делят на *азотные, фосфорные, калийные и комплексные*.

Азотные удобрения

Азот — важнейший элемент роста и развития растений, входит в состав хлорофилла и белков.

Азотные удобрения делятся на две группы: органические и минеральные удобрения. *Органические азотные удобрения* — это *навоз, компост* (удобрение, получаемое из органических остатков в результате их биологического разложения), *торф, помет* и *зеленые удобрения* на основе бобовых растений. Помимо азота они содержат и другие элементы, необходимые для питания растений.

К *минеральным азотным удобрениям* относятся *аммиачная вода, хлорид аммония* NH_4Cl , *сульфат аммония* $(NH_4)_2SO_4$, *нитрат аммония* (аммиачная селитра) NH_4NO_3 , *нитрат калия* (калийная селитра) KNO_3 , *нитрат натрия* (натриевая, или чилийская, селитра) $NaNO_3$, *нитрат кальция* (кальциевая селитра) $Ca(NO_3)_2$, *мочевина* (карбамид) $(NH_2)_2CO$.

Азот мочевины $CO(NH_2)_2$ растениями не усваивается, но под влиянием микроорганизмов в почве мочевина превращается в карбонат аммония:



В этом виде азот хорошо усваивается всеми культурами, поэтому мочевины (карбамид) рекомендуют вносить во влажную почву перед посевом. Мочевину используют и как кормовую добавку для животных.

Мочевину, нитрат аммония и жидкие азотные удобрения в Беларуси в больших количествах производят на ОАО «Гродно Азот».

Нерациональное использование азотных химических удобрений, их чрезмерные дозы приводят к сильному накоплению нитратов, особенно в столовых корнеплодах. Общеизвестно, что нитраты обладают высокой токсичностью для человека и сельскохозяйственных животных. В организме человека нитрат-ионы NO_3^- восстанавливаются до нитрит-ионов NO_2^- , которые взаимодействуют с гемоглобином крови. В результате кровь теряет способность переносить кислород: нарушается нормальное дыхание клеток и тканей организма. В кишечнике под действием нитрит-ионов NO_2^- образуются канцерогенные вещества, которые могут вызвать образование злокачественных опухолей. Поэтому содержание нитратов в пищевых продуктах должно строго контролироваться.

Фосфорные минеральные удобрения

Химический элемент *фосфор* играет важную роль в образовании хлорофилла и усвоении растениями CO_2 , входит в состав витаминов и ферментов, способствует созреванию плодов.

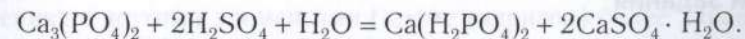
Самым дешевым фосфорным удобрением является тонкоизмельченная *фосфоритная руда* (*фосфоритная мука*). Фосфор содержится в ней в виде не растворимого в воде фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Но поскольку растения могут поглощать из почвы соли с питательными элементами только в виде растворов, то фосфат кальция усваивается растениями лишь на кислых почвах.

Наилучшими фосфорными удобрениями являются растворимые фосфаты. Поэтому при производстве фосфорных удобрений из природных минералов фосфоритов и апатитов получают кислые фосфаты.

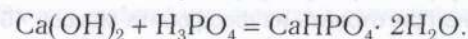
При действии на измельченную фосфоритную руду фосфорной кислотой получают кислую соль — дигидрофосфат кальция, которая как удобрение называется *двойным суперфосфатом*:



При действии на природную руду серной кислотой получают *простой суперфосфат*:



Растворимый гидрофосфат кальция (*преципитат*) получается в результате реакции фосфорной кислоты с гидроксидом кальция:



В последние годы в сельском хозяйстве получили распространение *комплексные удобрения*, которые содержат два или более питательных элемента. На-

пример, азот в комбинации с фосфором входит в состав *аммофоса* — смеси двух солей: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Если аммофос смешать с калийной селитрой, то получится *аммофоска* — комплексное удобрение, содержащее одновременно азот, фосфор и калий.

Фосфорные удобрения в Беларуси производятся на ОАО «Гомельский химический завод».

Калийные удобрения

Химический элемент *калий* улучшает водный режим растений, повышает их засухоустойчивость и морозостойкость, способствует накоплению крахмала в клубнях картофеля, сахарозы в сахарной свекле.

В качестве калийных удобрений используют *хлорид калия* KCl , *нитрат калия* KNO_3 , *сульфат калия* K_2SO_4 и *древесную золу*.

На базе Старобинского месторождения силвинита работает производственное объединение «Беларуськалий», являющееся одним из ведущих мировых поставщиков калийных удобрений.

Важным калийным удобрением является также зола дров, соломы, стеблей растений. Особенно много калия содержится в золе ботвы картофеля, томатов, стеблей подсолнечника. В золе калий находится в виде *карбоната калия* (*поташи*) K_2CO_3 . Это вещество хорошо растворимо в воде и легко усваивается растениями. Кроме того, в золе содержатся фосфор, кальций, железо, медь, бор и другие элементы, необходимые для развития растений. Например, потребность большинства растений в боре полностью удовлетворяется при внесении древесной золы массой 70 г на 1 м² поверхности почвы.



Удобрения — это вещества, которые содержат химические элементы, необходимые для питания и роста растений, и вносятся в почву для повышения их урожайности.

Минеральные удобрения подразделяются на азотные, фосфорные, калийные и комплексные.

Вопросы и задания

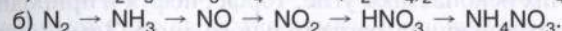
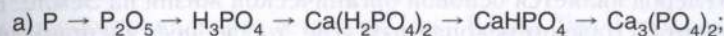
1*. При действии азотной кислоты на известняк массой 160 кг получили нитрат кальция массой 250 кг. Определите массовую долю примесей в известняке.

2. Определите массу раствора фосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 , равной 60 %, который можно приготовить из фосфорита массой 400 кг, если массовая доля $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в нем составляет 75 %.

3. Начиная фермер решил внести в почву хорошо растворимое удобрение, содержащее фосфор. Он забыл его название, но сохранил результаты химического ана-

лиза, согласно которым в удобрении содержалось (в % по массе): азота — 12,2, водорода — 5,5, фосфора — 27,0, кислорода — 55,6. Определите формулу этого вещества.

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



В окислительно-восстановительных реакциях укажите окислитель и восстановитель.

5. Рассчитайте молярную концентрацию вещества в растворе, полученном при растворении поташа массой 200 г в воде объемом 800 см³. Плотность раствора примите равной 1,1 г/см³.

§ 55. Углерод и кремний — p-элементы IVA-группы

Положение в периодической системе

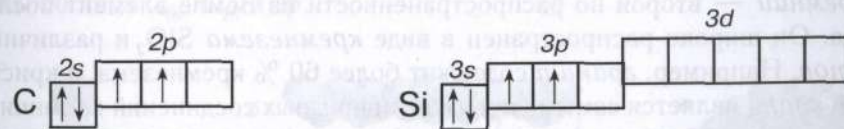
Углерод и кремний являются химическими элементами IVA-группы периодической системы. К этой же группе периодической системы относятся *германий* Ge, *олово* Sn и *свинец* Pb. Углерод и кремний — элементы неметаллы, германий и олово — полуметаллы, а у свинца преобладают металлические свойства.



Латинское название кремния «силициум» берет свое начало от слова «силекс» — кремнь.

Русское название происходит от греческого «кремнос» — утес, скала. Старое белорусское название кремния — «гегань».

Электронно-графическая конфигурация внешнего электронного слоя атомов элементов IVA-группы — ns^2np^2 , например: у углерода — $2s^22p^2$, у кремния — $3s^23p^2$.



В соединениях с другими элементами атомы углерода и кремния могут проявлять степени окисления -4 , $+2$ и $+4$, для элементов-полуметаллов и металлов в их соединениях с другими элементами (кроме гидридов) более характерны положительные степени окисления $+2$ и $+4$.



Очень важен радиоактивный нуклид углерода ^{14}C , испускающий β -лучи, с периодом полураспада 5570 лет. Это его свойство используется в радиационном анализе, основанном на измерении концентрации ^{14}C в различных объектах. С его помощью археологи и геологи могут определить возраст образцов и разных предметов с точностью ± 300 лет вплоть до 350 000 лет.

Распространенность в природе

В земной коре содержится 0,093 % *углерода* по массе, причем он встречается как в свободном состоянии, так и в виде химических соединений с другими элементами. Углерод является основой органической жизни на Земле. Велика доля этого элемента в горючих ископаемых: угле, торфе, нефти и природном газе. Это ископаемые продукты разложения растительного мира Земли древнейших времен. Самое мягкое ископаемое — *торф* — содержит остатки растений, в нем имеется не более 50—60 % углерода. Самый твердый уголь — *антрацит* — может содержать от 85 % до 95 % углерода.

При нагревании углеродсодержащих соединений без доступа воздуха образуется аморфный углерод: *кокс, древесный уголь, костяной уголь, саж*. Кокс, получающийся при сухой перегонке каменного угля, широко используется как восстановитель в процессах промышленного получения металлов из руд.

В виде углекислого газа углерод входит в состав атмосферы (0,03 % по объему).

Природные неорганические соединения углерода — *карбонаты*. Минерал *кальцит* CaCO_3 является основой осадочных горных пород — *известняков*. Другие модификации карбоната кальция известны как *мрамор* и *мел*.

Из кристалликов кальцита состоят кораллы, раковины большинства моллюсков. Кальцит образует драгоценный камень — *жемчуг*, который часто называют «живым бриллиантом». Прозрачная разновидность кальцита — *исландский шпат* — высоко ценится в оптике из-за способности к двулучепреломлению света. Через кристалл исландского шпата любой предмет видится раздвоенным. Самый большой кристалл исландского шпата длиной до 6 м был найден в 1669 г. в Исландии и считался одним из чудес света.

Кремний — второй по распространенности на Земле элемент после кислорода. Он широко распространен в виде *кремнезема* SiO_2 и различных *силикатов*. Например, *гранит* содержит более 60 % кремнезема, а кристаллический *кварц* является самым чистым из природных соединений кремния с кислородом. Кремний входит в состав растительных (хвощ, бамбук, крапива и др.) и животных организмов (скелет, соединительные ткани).

Листья крапивы покрыты колючими волосками из чистого оксида кремния(IV), которые представляют собой полые трубочки длиной 1—2 мм. Трубочки заполняются жидкостью, содержащей муравьиную кислоту. При легком прикосновении листьев крапивы к телу волоски проникают сквозь кожу и кислота попадает внутрь, вызывая жжение. Если растение захватить быстро, то хрупкие волоски обламываются и жжения не ощущается.

Кремний обнаружен также на Солнце и других звездах. Он является главной составной частью одной из разновидностей метеоритов, называемых *аэролитами*.

Простые вещества. Строение и физические свойства

Известны следующие аллотропные модификации *углерода*: *графит, алмаз, карбин и фуллерены*.

В *алмазе* каждый атом углерода окружен такими же атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра (рис. 94, а). Такое строение обуславливает особые физические свойства алмаза и прежде всего его твердость. Алмаз служит эталоном твердости, которая по десятибалльной системе оценивается высшим баллом 10. Алмаз плохо проводит теплоту и почти не проводит электрический ток.

Алмазы были известны еще в древности. Само слово «алмаз» происходит или от арабского слова «алмас», что означает «твердейший», или от греческого слова «адамас», т. е. «несокрушимый, непреодолимый». Крупные алмазы имеют свою биографию и носят имена. Самый крупный из найденных алмазов — «Куллинан» из Южной Африки — имел массу 621 г. Ограниченные прозрачные алмазы называются *бриллиантами*.

В *графите* атомы углерода расположены слоями, состоящими из шестичленных колец (рис. 94, б). Слоистая структура графита обуславливает его мягкость: он легко оставляет след на бумаге. Из мельчайших кристаллов графита состоит *сажа*, образующаяся при неполном сгорании органических соединений.

Карбин — это разновидность углерода, состоящая из цепочек углеродных атомов: =C=C=C=C= или $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$. Это вещество обладает полупроводниковыми свойствами.

Фуллерены представляют собой шарообразные молекулы, образованные пяти- и шестиугольниками из атомов углерода, соединенных между собой (рис. 94, в). Внутри молекулы полые. В настоящее время получены фуллерены состава C_{60} , C_{70} и др.

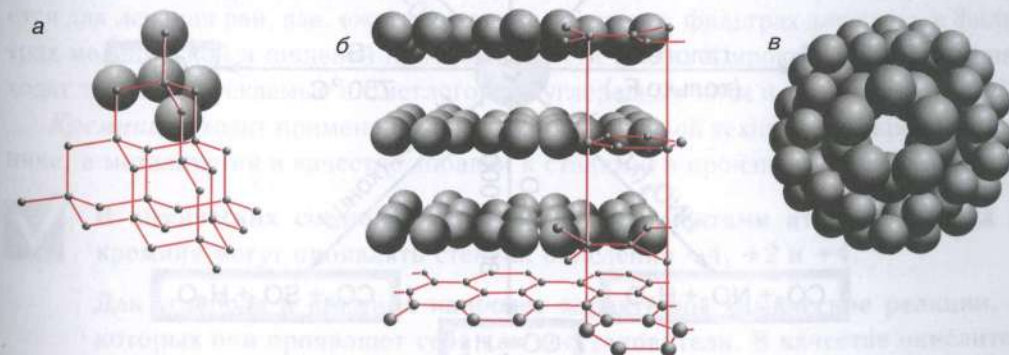


Рис. 94. Аллотропные модификации углерода: а — алмаз; б — графит; в — фуллерен

Существует и аморфный углерод — **стеклоуглерод**. В нем беспорядочно связаны между собой структурные фрагменты алмаза, графита и карбина.

Кристаллическое строение *кремния* аналогично строению алмаза, приведенному на рисунке 94, а. Кристаллический кремний имеет серо-стальной цвет и металлический блеск. Он обладает полупроводниковыми свойствами.

Химические свойства простых веществ

Для *углерода* (рис. 95) и *кремния* характерна невысокая химическая активность: большинство реакций с их участием протекают только при высокой температуре. Химические свойства различных аллотропных модификаций углерода сходны, отличаются лишь условия протекания реакций, потому что энергия разрыва связей между атомами в алмазе, графите и других модификациях углерода различна.

В химических реакциях с *простыми веществами* углерод и кремний проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства (см. рис. 95). Как **восстановители** они проявляют себя в реакциях с *кислородом* и *фтором*.

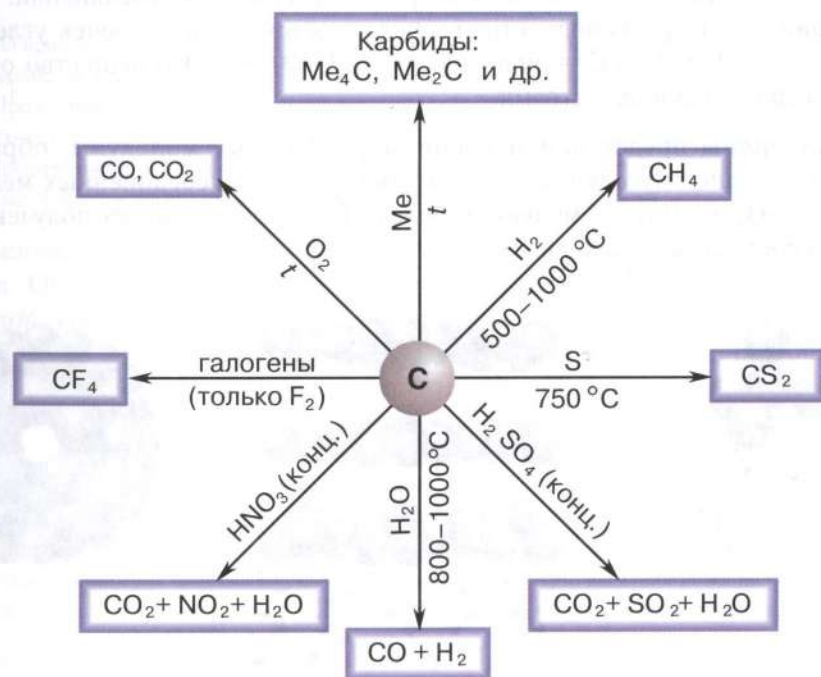
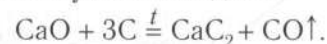
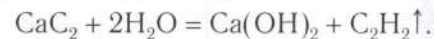


Рис. 95. Основные химические свойства углерода

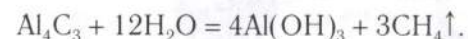
В качестве **окислителей** углерод и кремний выступают при взаимодействии с *металлами*, образуя *карбиды* и *силициды* соответственно. Карбиды могут быть получены и при взаимодействии угля с оксидами:



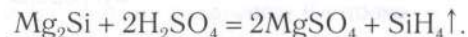
Карбид кальция применяют для получения *этина* (*ацетилена*):



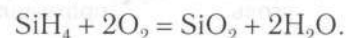
При действии воды на карбид алюминия получается другой газ — *метан* CH_4 :



Силициды также легко разлагаются водой или кислотами, при этом образуется газообразное соединение кремния с водородом — *силан*:



В отличие от метана силан на воздухе самовоспламеняется и сгорает с образованием оксида кремния(IV) и воды:



В реакциях со *сложными веществами*, например с оксидами металлов, углерод и кремний чаще всего проявляют **восстановительные свойства**.

Применение углерода и кремния

Области применения *углерода* представлены на рисунке 96. Углеродные материалы технического и медицинского назначения в широком ассортименте производятся на Светлогорском производственном объединении «Химволокно». Здесь выпускают углеродный медицинский сорбент, который непосредственно используется для лечения ран, язв, ожогов, а также в бытовых фильтрах для воды, в фильтрах медицинской и пищевой промышленности и т. п. Широкое применение находят также выпускаемые в Светлогорске углеродные нити и ткани.

Кремний находит применение в полупроводниковой технике и микроэлектронике, в металлургии в качестве добавки к сталям и в производстве сплавов.



В химических соединениях с другими элементами атомы углерода и кремния могут проявлять степени окисления -4 , $+2$ и $+4$.

Для углерода и кремния наиболее характерны химические реакции, в которых они проявляют себя как **восстановители**. В качестве **окислителей** углерод и кремний выступают при взаимодействии с металлами.



Рис. 96. Применение углерода

Вопросы и задания

1. Сравните строение алмаза и графита и их физические свойства.
2. В одних случаях кремний является окислителем, а в других — восстановителем. Объясните эти факты, основываясь на строении атома кремния. Запишите примеры уравнений химических реакций.
3. Состав полевого шпата выражается формулой $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Вычислите массовую долю кремния в полевом шпате.
4. Рассчитайте объем (н. у.) метана, который образуется при взаимодействии с водой карбида алюминия химическим количеством 0,5 моль.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
а) $C \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO$;
б) $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Ca_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2$.

§ 56. Оксиды углерода и кремния

В соответствии с возможными степенями окисления углерод образует с кислородом *оксид углерода (II)*, или *угарный газ*, CO и *оксид углерода (IV)*, или *углекислый газ*, CO_2 . Для химического элемента кремния более характерен *оксид кремния (IV)* SiO_2 , поэтому мы ограничимся рассмотрением свойств этого оксида.

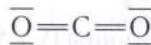
Строение молекул оксидов углерода и структура оксида кремния (IV)

Атомы углерода и кислорода в молекуле **оксида углерода (II) CO** связаны между собой тройной ковалентной связью, при этом две связи образованы путем обобществления электронов, принадлежащих атомам углерода и кислорода, а третья связь — по донорно-акцепторному механизму:



Молекула CO по своему электронному строению похожа на молекулу азота N_2 , этим объясняется близость их физических свойств.

В молекуле **оксида углерода (IV) CO_2** атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двойной ковалентной связью. Молекула CO_2 имеет линейное строение:



Оксид кремния (IV) SiO_2 (рис. 97, а) является веществом немолекулярного строения, в структуре которого вокруг каждого атома кремния размещается четыре атома кислорода, каждый из которых соединяется с двумя атомами кремния (рис. 97, б).



Рис. 97. Кристалл SiO_2 (а) и схема его строения (б)

Физические свойства оксидов углерода и кремния приведены в таблице 22.

Таблица 22. Физические свойства оксидов углерода и кремния

	Оксид углерода (II)	Оксид углерода (IV)	Оксид кремния (IV)
Формула	CO	CO_2	SiO_2
Тривиальное название	Угарный газ	Углекислый газ	Кремнезем, кварц
Агрегатное состояние при обычных условиях	Газ	Газ; при повышении давления (5 МПа) легко сжимается и затвердевает	Твердое кристаллическое вещество
$t_{пл}, ^\circ C$	-205	Возгоняется без плавления	1713

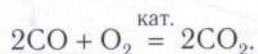
Продолжение

	Оксид углерода (II)	Оксид углерода (IV)	Оксид кремния (IV)
Цвет и запах	Не имеет	Не имеет	Не имеет
Растворимость в воде	Плохо растворим	Растворим	Не растворим
Действие на организм человека	Очень ядовит	В больших количествах вызывает удушье	Не ядовит

Химические свойства оксидов

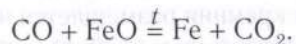
Оксид углерода(II) является несолеобразующим оксидом — при обычных условиях он не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами.

Но оксид углерода(II) реагирует с простыми и сложными веществами, проявляя при этом восстановительные свойства. Он окисляется кислородом воздуха, превращаясь в оксид углерода(IV):



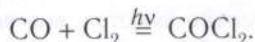
В присутствии катализатора — оксида марганца(IV) MnO_2 — эта реакция идет уже при комнатной температуре.

В качестве восстановителя оксид углерода(II) взаимодействует с оксидами металлов:



Эта реакция используется для промышленного получения металлов из руд.

Оксид углерода(II) находит применение и в химических синтезах. Например, он реагирует с хлором на свету или в присутствии активированного угля с образованием фосгена:



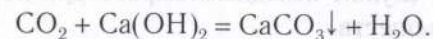
Молекулы оксида углерода(II) способны взаимодействовать с атомами *d*-металлов с образованием карбониллов, например $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — карбонила железа.

(Вспомните, какую опасность представляет оксид углерода(II) для человека. Какие меры необходимо принять при отравлении угарным газом?)

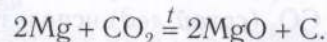
Оксид углерода(IV) CO_2 и оксид кремния(IV) SiO_2 являются кислотными солеобразующими оксидами. Они взаимодействуют с основаниями и основными оксидами.

Оксид углерода(IV) CO_2 при обычных условиях взаимодействует со щелочами в водных растворах, с твердыми щелочами и с основными оксидами, образуя соли — карбонаты.

Качественной реакцией на углекислый газ является помутнение раствора и выпадение осадка карбоната кальция при пропускании CO_2 через раствор гидроксида кальция (известковую воду):

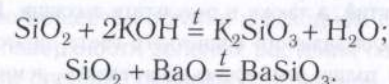


Оксид углерода(IV) не горит и не поддерживает горения: зажженная лучинка, внесенная в углекислый газ, гаснет. Однако в его атмосфере могут сгорать некоторые активные металлы, например предварительно зажженный магний:

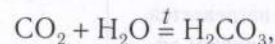


В данной реакции оксид углерода(IV) выступает в роли окислителя.

Оксид кремния(IV) SiO_2 взаимодействует при нагревании с твердыми щелочами и с основными оксидами, образуя соли — силикаты:



Оксид углерода(IV) CO_2 взаимодействует с водой, образуя непрочную угольную кислоту:

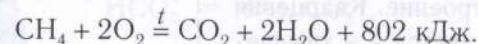


которая при попытке выделить ее из раствора легко разлагается на углекислый газ и воду.

Оксид кремния(IV) SiO_2 с водой не реагирует.

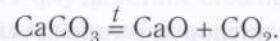
Получение углекислого газа

Как вы уже знаете, углекислый газ образуется при дыхании живых организмов и гниении их остатков. Он получается при сжигании угля и различных органических веществ, например при горении метана — основной составляющей природного газа:

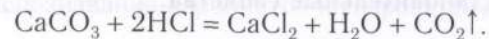


Необходимо помнить, что смеси метана с кислородом взрывоопасны.

В промышленных масштабах углекислый газ получают при прокаливании известняка CaCO_3 при температуре выше 900°C :



Углекислый газ также получают, действуя на карбонаты соляной кислотой, растворами азотной и даже уксусной кислот. В лаборатории чаще всего используют реакцию карбоната кальция CaCO_3 (в виде мела или мрамора) с соляной кислотой:



Применение оксидов углерода и кремния

Оксид углерода(II) используется в качестве сильного восстановителя в металлургии, как топливо, служит исходным сырьем для получения большого количества органических веществ.

Применение *углекислого газа* основано на том, что он не поддерживает жизнедеятельности бактерий и плесени. Поэтому в атмосфере CO_2 хранят различные продукты питания, его используют также для газирования воды. Углекислый газ входит в состав природных минеральных вод различных источников.

Спрессованный твердый CO_2 (*сухой лед*) используется для хранения скоропортящихся продуктов. Кроме того, углекислый газ находит применение в производстве соды, сахара, используется в газовых лазерах.



Углекислый газ накапливается в атмосфере за счет извержения вулканов, сжигания топлива, работы предприятий, а также в результате дыхания. Как и другие составные части воздуха, он прозрачен для видимого солнечного света, поэтому последний доходит до поверхности Земли через толщу атмосферы. Нагреваясь, земная поверхность испускает теплоту в виде инфракрасного излучения, которое частично поглощается молекулами CO_2 . Теплота не может уйти в космическое пространство, атмосфера Земли нагревается. Этот процесс называют **парниковым эффектом** (рис. 98). Другим «парниковым газом» является метан.

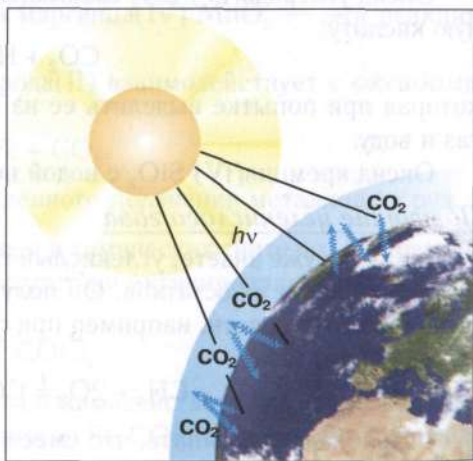


Рис. 98. Схема парникового эффекта

Оксид кремния(IV) широко применяют в строительстве, для получения стекла, керамики, фарфора, кирпича, цемента. Потребителями кварца являются также радиотехника, акустоэлектроника, оптическое приборостроение. Кварцевая посуда широко применяется и в химических лабораториях. Синтетический SiO_2 (*белая сажа*) используется как наполнитель в производстве резины.



Углерод образует с кислородом оксид углерода(II), или угарный газ, CO и оксид углерода(IV), или углекислый газ, CO_2 . Для кремния более характерен оксид кремния(IV) SiO_2 .

Оксид углерода(II) является несолеобразующим оксидом. Для него характерны восстановительные свойства.

Оксид углерода(IV) и оксид кремния(IV) являются кислотными солеобразующими оксидами. Они взаимодействуют с основаниями и основными оксидами.

Вопросы и задания

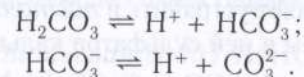
1. Легче или тяжелее воздуха углекислый газ? Рассчитайте, во сколько раз.
2. При разложении щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ получается смесь оксида углерода(II), углекислого газа и паров воды. Предложите способ, позволяющий очистить оксид углерода(II) от указанных примесей.
3. Сравните химические свойства CO и CO_2 . Приведите соответствующие уравнения реакций.
- 4*. В некоторых растениях найдено сложное кремнийорганическое соединение, состав которого можно описать формулой $\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_{39}\text{H}_{59})_4$. Из какого вещества будет состоять твердый остаток после длительного прокаливания указанного соединения на воздухе? Определите массовую долю вещества остатка в исходном соединении.
- 5*. Известно, что 1 м^2 поверхности зеленых растений поглощает в сутки углекислый газ массой 5 г. Подсчитайте площадь поверхности листьев, которая необходима для поглощения углекислого газа, выдыхаемого человеком за сутки, если за один час человек выдыхает CO_2 объемом (н. у.) 25 дм^3 .

§ 57. Угольная и кремниевая кислоты. Карбонаты и силикаты

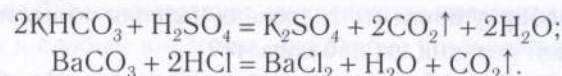
Угольная кислота и ее соли

При растворении углекислого газа CO_2 в воде образуется слабая **угольная кислота** H_2CO_3 . Эта кислота существует только в растворах, а при попытках выделить ее распадается на воду и углекислый газ.

В водном растворе угольная кислота диссоциирует ступенчато:



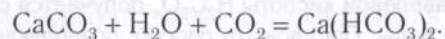
Из приведенных уравнений видно, что при подкислении растворов карбонатов и гидрокарбонатов равновесие смещается в сторону образования вначале HCO_3^- и H_2CO_3 , а затем ввиду неустойчивости угольной кислоты — к ее распаду с образованием углекислого газа. Поэтому действие сильных кислот на соли угольной кислоты приводит к бурному выделению углекислого газа:



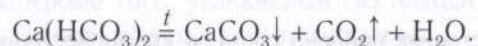
Взаимодействие с сильными кислотами можно рассматривать как *качественную реакцию* для распознавания карбонатов и гидрокарбонатов.

Соли угольной кислоты в водных растворах *подвергаются гидролизу по аниону*, поэтому растворы карбонатов и гидрокарбонатов имеют *щелочную реакцию* (окрашивают фенолфталеин в малиновый цвет).

Карбонаты и гидрокарбонаты могут переходить друг в друга. Так, при избытке углекислого газа в присутствии воды карбонаты превращаются в гидрокарбонаты:



При нагревании растворимый гидрокарбонат кальция превращается в нерастворимый карбонат:



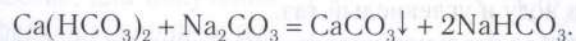
Наличием гидрокарбонатов кальция и магния в природной воде обусловлена ее *временная жесткость*. В жесткой воде плохо мылится мыло, трудно стирать белье, плохо развариваются овощи. Использование жесткой воды приводит к образованию накипи на стенках котлов, труб парового отопления и домашних чайников.

Жесткую воду можно умягчить, т. е. удалить из нее гидрокарбонаты кальция и магния, переведя их в нерастворимое состояние, например при нагревании.

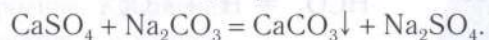
Гидрокарбонаты можно перевести в карбонаты также действием избытка щелочи:



В домашних условиях для смягчения воды используют карбонат натрия — соду:



Добавление соды позволяет устранить и *постоянную жесткость* воды, которая обусловлена наличием в ней сульфатов кальция и магния:



Лабораторный опыт 9 (*15)

Превращение гидрокарбоната кальция в карбонат кальция

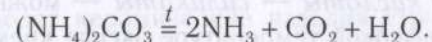
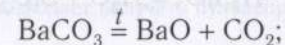
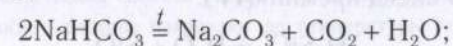
В две пробирки налейте раствор гидрокарбоната кальция объемом примерно 2 см³. В первую пробирку прилейте гидроксид кальция объемом 1—2 см³. Какие признаки химической реакции вы наблюдаете?

Содержимое второй пробирки прокипятите в течение 1—2 мин. Какие признаки химической реакции вы наблюдаете?

Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде. Сле-

дите вывод о возможности превращения кислой соли угольной кислоты в среднюю соль.

При нагревании все гидрокарбонаты и карбонаты, кроме карбонатов некоторых щелочных металлов, *разлагаются* с выделением углекислого газа:



Применение солей угольной кислоты

Среди солей угольной кислоты большое значение имеет карбонат кальция CaCO_3 , который встречается в природе в виде *мрамора, известняка, мела*. Мрамор и известняк применяются в строительстве как облицовочные и архитектурно-строительные материалы. Известняк используют для получения извести, его вносят в почву для понижения кислотности, мел — для побелки, а также в стекольной, резиновой и других отраслях промышленности.

Карбонат натрия Na_2CO_3 (*кальцинированная сода*) и его кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*кристаллическая сода*) используются в производстве мыла, стекла, моющих средств, красителей и др. В больших количествах они применяются в целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтехимической и других отраслях промышленности.



Сода была известна человеку примерно за 1,5—2 тыс. лет до н. э., а может быть и раньше. Ее добывали из содовых озер и извлекали из месторождений. Первые сведения о получении соды путем упаривания воды содовых озер относятся к 64 г. н. э. и приведены в сочинениях древнеримского врача и ботаника Диоскорида Педания о лекарственных веществах.

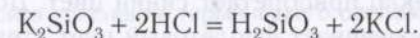
Гидрокарбонат натрия (*питьевая сода*) NaHCO_3 широко используется в быту, медицине, пищевой промышленности, входит в состав наполнителя для огнетушителей.

Карбонат калия K_2CO_3 (*поташ*) применяют в производстве стекла, мыла, в фотографии, в качестве удобрения.

Кремниевая кислота и ее соли

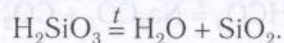
Оксиду кремния(IV) соответствует двухосновная **кремниевая кислота** H_2SiO_3 , которая относится к слабым кислотам, она слабее угольной кислоты.

Кремниевая кислота получается при действии более сильных кислот на силикаты:



В воде H_2SiO_3 практически не растворяется и выпадает из реакционной смеси в виде студенистого осадка. Состав кремниевой кислоты чаще описывают общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Кремниевая кислота при нагревании или длительном хранении постепенно разлагается на воду и оксид кремния(IV):




Соли кремниевой кислоты — силикаты — можно получить в результате взаимодействия при высокой температуре оксида кремния(IV) с оксидами металлов, карбонатами или щелочами. Большинство силикатов плохо растворимы в воде.

Природные силикаты и алюмосиликаты, составляющие основную массу литосферы Земли, — довольно сложные вещества. Их состав обычно изображают как соединение нескольких оксидов. Например, состав силиката кальция можно показать таким образом: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а состав слюды — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

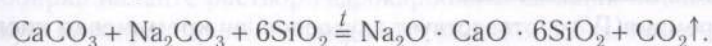
Применение солей кремниевой кислоты

Растворимые в воде силикаты натрия и калия («растворимые стекла») применяются как огнеупорное средство для пропитки древесины и тканей. Для изготовления несгораемых и электроизоляционных текстильных изделий используются также природные силикаты — *асбесты*.

Природные соединения кремния: кремнезем, силикаты и глина, как вы уже знаете, используются для получения *керамики, стекла и цемента*.

 Способ производства *фарфора* — просвечивающегося в тонком слое керамического материала — был разработан в Китае в IV—VI вв. и держался в строжайшей тайне. Однако в XIII в. венецианский путешественник Марко Поло увез в Италию не только образцы изделий из фарфора, но и рецепт его производства. Возможно, рецепт был утерян, потому что производство фарфора в Европе возникло лишь в начале XVIII в.

Напомним, что для получения оконного *стекла* смесь песка SiO_2 , соды Na_2CO_3 и мела (известняка) CaCO_3 нагревают до температуры 800—1400 °C в специальных стекловаренных печах:



Если при варке стекла в исходную смесь добавить немного оксида кобальта(II) CoO , то стекло приобретает синий цвет. Добавка примеси оксида марганца(II) MnO обеспечивает фиолетовый цвет стекла и т. д. Для полоче-

ния легкоплавкого стекла вместо карбоната натрия Na_2CO_3 используют поташ K_2CO_3 . Хрусталь получают, добавляя в исходную смесь оксид свинца(II) PbO .



Для улучшения механических свойств стекло подвергают закалке. Закалка заключается в том, что стекло особого состава нагревают до температуры около 600 °C, а затем резко охлаждают. Такая закалка позволяет получать пуленепробиваемое стекло.

В Беларуси производят керамические изделия строительного и бытового назначения, стекло и другие материалы на основе природных силикатов. *Стеклопластики* находят применение в машино- и судостроении, в химической промышленности, в качестве материала для изготовления корпусов лодок, авиатехники, емкостей, а в электронике — как изоляционные защитные покрытия.

Эмали, представляющие собой стеклообразные покрытия на поверхности металлических изделий, служат для защиты металлов от коррозии и придания им красивого декоративного вида.

Другим важным материалом, получающимся на основе соединений кремния, является *цемент*. Его получают спеканием смеси известняка и глины. Основными компонентами цемента являются оксиды кальция, алюминия и кремния(IV). Из смеси цемента, песка и воды с добавлением мелкого щебня или гравия получают *бетон*. Введение в бетон различных наполнителей позволяет получать *железобетон, шлакобетон, пенобетон*.



Слабая угольная кислота H_2CO_3 существует только в растворах.

Соли угольной кислоты, кроме карбонатов некоторых щелочных металлов, при нагревании разлагаются с выделением углекислого газа.

Кремниевая кислота — непрочное соединение, она постепенно разлагается на воду и оксид кремния(IV).

Природные карбонаты, силикаты и алюмосиликаты служат основным источником сырья для производства строительных материалов: керамики, стекла, цемента и др.

Вопросы и задания

1. Гидрокарбонат аммония используется при выпечке кондитерских изделий как разрыхлитель теста. Напишите уравнение термического разложения этой соли. Рассчитайте объем (н. у.) газов, придающих рыхлость тесту, при выпечке бисквита из теста мас-

сой 1 кг, если по рецептуре массовая доля гидрокарбоната аммония в тесте составляет 0,15 %.

2. При обработке известняка массой 300 кг избытком соляной кислоты выделилось (н. у.) 56 дм³ углекислого газа. Вычислите массовую долю карбоната кальция в природном известняке.

3. В чем заключаются сходство и отличия угольной и кремниевой кислот? Какая из этих кислот сильнее? Как это доказать?

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5*. При длительном хранении растворов щелочей в стеклянной посуде в них появляется муть. Как можно объяснить это явление?

Домашний эксперимент. Насыпьте в стакан 1 чайную ложку питьевой соды. Затем прилейте к ней 1 столовую ложку уксуса. Что происходит? Запишите уравнение реакции.

Практическая работа 3(*8)

Решение экспериментальных задач по теме «Неметаллы»

Вариант 1

Задача 1. Определите при помощи качественных реакций выданные вам в пронумерованных пробирках вещества: сульфат натрия, карбонат натрия, *хлорид аммония. (Перед началом работы проверьте, растворимы ли в воде выданные вам соли, а затем проведите качественные реакции на ионы, находящиеся в растворе.) Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде.

Задача 2. Проведите реакции, позволяющие доказать качественный состав соляной кислоты. Укажите значение pH в растворе (больше или меньше 7). Составьте уравнение реакции определения хлорид-иона в растворе.

Задача 3 (расчетно-экспериментальная). Нейтрализуйте выданный вам раствор гидроксида натрия раствором азотной кислоты (в присутствии индикатора). Составьте уравнение химической реакции в молекулярном и ионном виде. Рассчитайте, хватит ли раствора азотной кислоты массой 60 г с массовой долей HNO₃, равной 10 %, на нейтрализацию гидроксида натрия в растворе массой 70 г с массовой долей NaOH, равной 5 %. *Вычислите массу и массовую долю соли, образовавшейся в результате реакции.

Вариант 2

Задача 1. Определите при помощи качественных реакций выданные вам в пронумерованных пробирках вещества: сульфат аммония, хлорид натрия, *карбонат натрия. (Перед началом работы проверьте, растворимы ли в воде выдан-

ные вам соли, а затем проведите качественные реакции на ионы, находящиеся в растворе.) Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде.

Задача 2. Проведите реакции, позволяющие доказать качественный состав фосфата натрия. Составьте уравнение реакции определения фосфат-иона в растворе.

Задача 3 (расчетно-экспериментальная). Проведите реакцию осаждения карбонат-ионов в растворе карбоната натрия. Составьте уравнение химической реакции в молекулярном и ионном виде. Рассчитайте, хватит ли раствора хлорида кальция массой 90 г с массовой долей 0,1 на осаждение всех карбонат-ионов в растворе карбоната натрия массой 60 г с массовой долей Na₂CO₃, равной 0,2 %.

*Определите массу образовавшегося осадка.

§ 58. Металлы как химические элементы

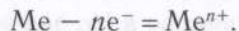
Подавляющее большинство (93 из 117) известных в настоящее время химических элементов относится к *металлам*.

Атомы различных металлов имеют много общего в строении, а образуемые ими простые и сложные вещества имеют схожие свойства (физические и химические).

Положение в периодической системе и строение атомов металлов

В периодической системе металлы располагаются левее и ниже условной ломаной линии, проходящей от бора к астату (см. форзац I). К металлам относятся почти все *s*-элементы (за исключением H, He), примерно половина *p*-элементов, все *d*- и *f*-элементы (*лантаниды* и *актиниды*).

У большинства атомов металлов на внешнем энергетическом уровне содержится небольшое число (до 3) электронов, только у некоторых атомов *p*-элементов (Sn, Pb, Bi, Po) их больше (от четырех до шести). Валентные электроны атомов металлов слабо (по сравнению с атомами неметаллов) связаны с ядром. Поэтому атомы металлов относительно легко отдают эти электроны другим атомам, выступая в химических реакциях только в качестве восстановителей и превращаясь при этом в положительно заряженные катионы:



В отличие от неметаллов для атомов металлов характерны только положительные степени окисления от +1 до +8.

Легкость, с которой атомы металла отдают свои валентные электроны другим атомам, характеризует восстановительную активность данного металла. Чем легче атом металла отдает свои электроны, тем он более сильный восстановитель. Если расположить в ряд металлы в порядке уменьшения их восстановительной способности в водных растворах, мы получим известный нам *вытеснительный ряд металлов*, который называется также *электрохимическим рядом напряжений* (или *рядом активности*) металлов (см. форзац II).

Распространенность металлов в природе

В первую тройку наиболее распространенных в земной коре (это поверхностный слой нашей планеты толщиной примерно 16 км) металлов входят *алюминий*,

железо и *кальций*. Менее распространены *натрий*, *калий*, *магний*. В таблице 23 приведены массовые доли некоторых металлов в земной коре.

Таблица 23. Распространенность металлов в земной коре

Металл	Массовая доля в земной коре, %	Металл	Массовая доля в земной коре, %
Al	8,8	Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Fe	4,65	Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Ca	3,38	Ni	$8 \cdot 10^{-3}$
Na	2,64	Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$
K	2,41	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Mg	2,35	Ag	$7 \cdot 10^{-6}$
Ti	0,57	Hg	$1,35 \cdot 10^{-6}$
Mn	0,10	Au	$5 \cdot 10^{-8}$

Элементы, массовая доля которых в земной коре составляет менее 0,01 %, называются *редкими*. К числу редких металлов относятся, например, все лантаниды. Если элемент не способен концентрироваться в земной коре, т. е. не образует собственных руд, а встречается в качестве примеси с другими элементами, то его относят к *рассеянным* элементам. Рассеянными, например, являются следующие металлы: Sc, Ga, In, Tl, Hf.



В 40-х годах XX в. немецкие ученые Вальтер и Ида Нодда высказали мысль о том, что в каждом булыжнике на мостовой присутствуют все химические элементы периодической системы. Вначале эти слова были встречены их коллегами далеко не с единомышленным одобрением. Однако по мере появления все более точных методов анализа ученые все больше убеждаются в справедливости этих слов.

Поскольку все живые организмы находятся в тесном контакте с окружающей средой, то и в каждом из них должны содержаться если не все, то большая часть химических элементов периодической системы. Например, в организме взрослого человека массовая доля неорганических веществ составляет 6 %. Из металлов в этих соединениях присутствуют Mg, Ca, Na, K. В составе многих ферментов и иных биологически активных органических соединений в нашем организме содержатся V, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mo, Cr и некоторые другие металлы.

В организме взрослого человека содержится в среднем около 140 г ионов калия и около 100 г ионов натрия. С пищей мы ежедневно потребляем от 1,5 г до 7 г ионов калия и от 2 г до 15 г ионов натрия. Потребность в ионах натрия настолько велика, что их необходимо специально добавлять в пищу. Значительная потеря ионов натрия (в виде NaCl с мочой и потом) неблагоприятно сказывается на здо-

ровые человека. Поэтому в жаркую погоду врачи рекомендуют пить минеральную воду. Однако и избыточное содержание соли в пище негативно сказывается на работе наших внутренних органов (в первую очередь, сердца и почек).

Краткие сведения об истории открытия важнейших металлов

Познание человеком металлов своими корнями уходит в глубокую древность. Полагают, что первыми металлами, с которыми столкнулся древний человек и которые он начал использовать на практике, были медь, золото и серебро. Причина заключается в том, что именно эти металлы встречаются в природе в самородном состоянии и легко могли быть случайно найдены нашими предками. Древнейшие медные изделия были найдены при раскопках на Анатолийском плоскогорье в Турции и датируются 6,5—5,5 тыс. лет до н. э.

Одним из наиболее важных этапов в использовании человеком металлов стало освоение процесса получения *железа* из его природных руд (в основном, оксидов железа). Для получения железа, пригодного для дальнейшего практического использования, необходима высокая температура — 1400—1600 °С (в зависимости от вида используемого оксида железа). Столь высокую температуру (путем продувки воздуха через горящий древесный уголь) древнему человеку удалось освоить лишь примерно к 1500 г. до н. э.

История открытия еще одного очень важного металла — *алюминия* — началась с выделения в 1754 г. немецким химиком А. Маргграфом «квасцовой земли», представлявшей собой относительно чистый оксид алюминия. В 1825 г. датчанин Г. Эрстед смог получить из нее небольшое количество алюминия в виде металла. В то время стоимость алюминия превышала стоимость золота из-за чрезвычайной сложности его получения. И лишь после того, как в 1886 г., независимо друг от друга, американец Ч. Холл и француз П. Туссен разработали электролитический способ получения алюминия, началась эра широкого использования алюминия в промышленности и в быту.

✓ Атомы металлов всегда выступают в химических реакциях в качестве восстановителей.

В вытеснительном ряду металлов их восстановительная активность слева направо уменьшается.

В отличие от неметаллов для атомов металлов характерны только положительные степени окисления.

Вопросы и задания

- 1. Чему равна минимальная и максимальная степени окисления атомов металлов в соединениях? Приведите соответствующие примеры.
- 2. Какое число атомов содержится в медном кубике с длиной ребра, равной 2,00 см? Плотность меди равна 8,96 г/см³.

- 3. Во сколько раз масса 500 атомов золота больше массы 1000 атомов натрия?
- 4. Масса ионов натрия, содержащихся в организме взрослого человека, в среднем равна 100 г. Приняв, что весь натрий присутствует в виде хлорида натрия, рассчитайте массу хлорида натрия в организме взрослого человека.
- 5. Массовая доля *патронита* (VS₄) в образце руды составляет 12 %. Рассчитайте массовую долю ванадия в этом образце руды.
- 6*. Одним из минералов серебра является *прусит*. Массовые доли серы и мышьяка в прусите составляют 19,44 % и 15,14 % соответственно. Установите эмпирическую формулу прусита.

§ 59. Простые вещества металлы

С простыми веществами металлами, их сплавами, материалами и изделиями, содержащими металлы, мы часто встречаемся в быту и на производстве.

Мы уже ранее рассматривали природу химической связи в кристаллах металлов (см. § 24). При обычных условиях почти все металлы (за исключением ртути) представляют собой твердые вещества, имеющие кристаллическое строение.

В металлическом кристалле атомы и катионы металла располагаются в строго определенных местах пространства — узлах кристаллической решетки. Кристаллическая решетка каждого металла имеет свою повторяющуюся во всех направлениях пространства характерную структуру — *элементарную ячейку*. Известно много различных типов элементарных ячеек, но наиболее распространенными у металлов являются кубическая объемноцентрированная (рис. 99, а), кубическая гранецентрированная (рис. 99, б) и гексагональная (рис. 99, в). В таблице 24 приведены металлы, которые имеют элементарные ячейки указанных типов.

Таблица 24. Структура элементарных ячеек некоторых металлов

Металл	Структура
Be, Mg, Ca, Ti, Zr, Cd, Co	Гексагональная плотнейшая упаковка
Ni, Cu, Ag, Au, Pt	Кубическая плотнейшая упаковка
Li, Na, K, V, Cr, Fe, Mo, W	Объемноцентрированная кубическая решетка

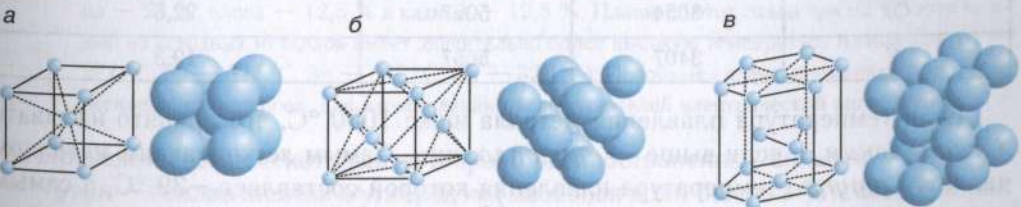


Рис. 99. Кристаллические решетки металлов: а — кубическая объемноцентрированная; б — кубическая гранецентрированная; в — гексагональная

Физические свойства металлов

Схожесть строения простых веществ металлов в твердом состоянии (металлическая связь) обуславливает наличие у них ряда общих физических свойств. К ним относятся:

- высокая (по сравнению с неметаллами) электро- и теплопроводность;
- ковкость и пластичность;
- способность образовывать при смешивании друг с другом однородные смеси (сплавы);
- металлический блеск.

Несмотря на то что у металлов есть много общего, физические свойства конкретных металлов могут различаться очень сильно (табл. 25). Причина этого в различной прочности металлической связи в кристаллах металлов, что обусловлено различным размером атомов, их эффективным зарядом и расположением в пространстве.

Таблица 25. Физические свойства некоторых металлов

Металл	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	Плотность, г/см ³
Hg	-39	357	13,6
Pb	237	1745	11,3
Al	660	2467	2,70
Ag	962	2212	10,5
Au	1064	2807	19,3
Cu	1084	2567	8,96
Mn	1244	1962	7,44
Fe	1535	2750	7,87
Ti	1668	3330	4,51
Cr	1857	2672	7,19
Os	3054	5027	22,6
W	3407	5657	19,3

Если температура плавления металла ниже 1000 °C, его принято называть *легкоплавким*, а если выше — *тугоплавким*. Самым легкоплавким металлом является *ртуть*, температура плавления которой составляет -39 °C, а самым тугоплавким — *вольфрам*, он плавится почти при 3400 °C.

Чемпионом по электропроводности среди металлов является *серебро*. Вслед

за серебром идут *медь* и *алюминий*. Именно из этих металлов изготавливают проводники электричества и теплоты в технике и быту. Наиболее низкая электропроводность среди металлов у *марганца*. Лучшим проводником теплоты также является *серебро*, а худшим — *висмут*.

По твердости металлы различаются очень сильно. Самыми твердыми среди металлов являются *молибден* и *хром*. Твердость *щелочных металлов* крайне низка и не превышает твердости пластилина — их можно легко резать тупым столовым ножом.

Удельная плотность металлов изменяется от 0,5 г/см³ у *лития* до 22,6 г/см³ у *осмия*. Металлы, плотность которых ниже 5 г/см³, называют *легкими* (например, алюминий, титан, магний и др.), а металлы, у которых она выше 5 г/см³, — *тяжелыми* (например, железо, медь, свинец, ртуть и др.).

Железо и сплавы на его основе, принято называть *черными* (например, чугун, различные сорта стали и др.), все остальные металлы и сплавы — *цветными* (например, медь, бронза, припой и др.).

Сплавы металлов

Большая часть получаемых в промышленных масштабах металлов используется для производства *сплавов*. Сплавы являются важным конструкционным материалом в промышленности, строительстве, машино- и авиастроении. Основная масса выплавляемых железа, титана, магния, алюминия используется на эти цели. Широкое применение во многих отраслях народного хозяйства металлы нашли во многом именно благодаря их способности образовывать сплавы при смешивании расплавленных металлов и последующем их затвердевании.

Очень ценным качеством сплавов является наличие у них свойств, которых нет ни у одного из компонентов сплава. Так, например, сплав золота с медью обладает значительной твердостью, хотя золото и медь представляют собой очень мягкие металлы.



Самое известное применение висмута — легкоплавкие сплавы на его основе. Чаше других используется *сплав Вуда*, массовая доля висмута в котором составляет 50 %, свинца — 25 %, олова — 12,5 % и кадмия — 12,5 %. Плавится этот сплав при 69 °C, хотя каждый из исходных металлов имеет значительно более высокую температуру плавления (Bi — 271 °C, Pb — 327 °C, Sn — 232 °C, Cd — 321 °C). Подобные сплавы применяют в качестве легкоплавких припоев, для изготовления предохранителей электрической аппаратуры.

Приведем состав некоторых из широко распространенных сплавов.

Чугун — сплав железа с углеродом (массовая доля более 2 %), содержащий небольшие количества кремния, марганца, фосфора, серы и др. По сравнению с чистым железом он обладает повышенной твердостью и высокой хрупкостью.

Сталь — сплав железа, в котором массовая доля углерода не превышает 2 %, содержащий также небольшие количества марганца, кремния, серы, фосфора и других примесей. Добавление в сталь вольфрама, ванадия, хрома, никеля и других металлов придает ей ряд очень ценных свойств (жаростойкость, устойчивость к коррозии, высокую твердость и др.).

Бронза — сплав меди с некоторыми другими металлами (оловом, алюминием, свинцом, кремнием и др.).

Латунь — сплав меди с цинком (массовая доля до 35 %). Обладает высокой пластичностью.

Нихром — сплав никеля, хрома, железа, марганца. Обладает высоким электрическим сопротивлением и высокой жаропрочностью.

Дуралюмин — сплав алюминия с небольшим количеством магния и меди.

Применение металлов и сплавов

Карбид вольфрама WC — очень твердое и химически инертное вещество, температура плавления которого составляет около $2800^\circ C$. Оно используется для производства сверхтвердого сплава — *победита*, состоящего из карбидов вольфрама и кобальта. Из этого сплава производят наконечники сверл для сверления твердых материалов (победитовые сверла).

Нихром благодаря высокой жаростойкости применяют для изготовления электрических нагревательных элементов. Из-за высокой твердости некоторые виды бронзы используются в приборостроении. Из бронзы делают художественные отливки (памятники, барельефы и др.). Невозможно представить себе современные высокотехнологичные производства без металлов и их сплавов: изготовление микросхем, оптических приборов, электроники (промышленной и бытовой). Соединения металлов широко используются также во многих других технологических процессах. Некоторые области применения металлов, сплавов и соединений металлов представлены на рисунке 100.

Хорошо известно бактерицидное действие малых концентраций серебра на питьевую воду. При содержании ионов этого металла 10—30 мг на 1 т воды предотвращается рост бактерий и других микроорганизмов. При этом вкус воды не изменяется. Вот почему препараты на основе серебра все шире используются для стерилизации питьевой воды. В бытовые фильтры иногда помещают «посеребренный» активированный уголь, выделяющий в воду малые количества серебра и являющийся одновременно адсорбентом.



Кристаллы металлов построены из нейтральных атомов и катионов металлов. Внутри кристалла имеются электроны, которые свободно перемещаются по кристаллу.

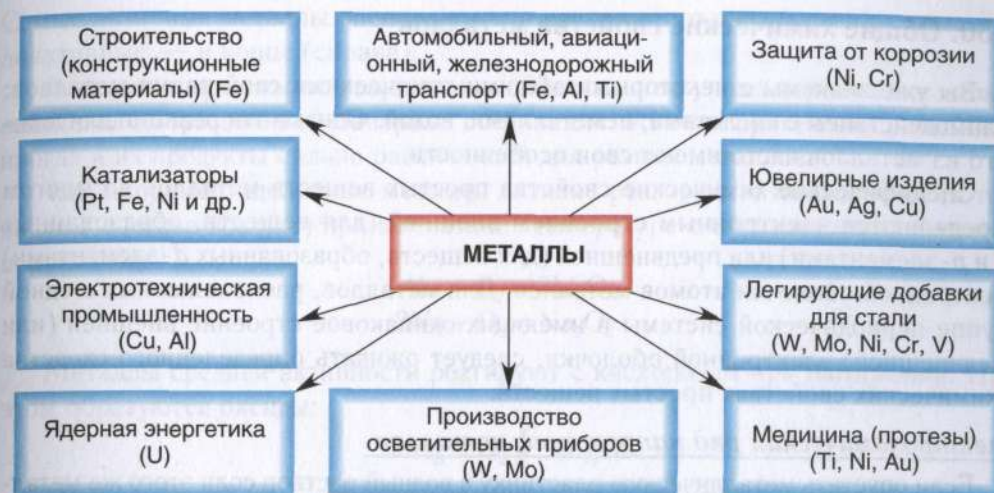


Рис. 100. Некоторые области применения металлов

Взаимодействие, которое связывает атомы металла посредством обобществленных электронов, называется металлической связью.

Металлическая связь в кристаллах металлов обуславливает наличие у них ряда общих физических свойств: относительно высоких электро- и теплопроводности, ковкости, пластичности, металлического блеска, способности образовывать сплавы между собой.

Вопросы и задания

1. Запишите формулы веществ, в которых имеется металлическая связь: хлорид магния, цезий, хлороводород, цинк, сульфид меди(II), золото, оксид калия, натрий.
2. Какое число атомов содержится в медном шарике, имеющем радиус 10 мм?
- 3*. Какой объем будет занимать образец серебра, содержащий столько же атомов, сколько их содержится в железе массой 68 г?
4. Золото обладает самой высокой пластичностью, т. е. способностью раскатываться в тонкие листы. Рассчитайте максимальную площадь золотой фольги толщиной 10,0 мм, которую можно получить из золота массой 1,00 г.
5. Рассчитайте массу золота и меди, которые необходимы для приготовления ювелирного золотомедного сплава массой 300 г, имеющего 585-ю пробу (т. е. массовая доля золота в этом сплаве составляет 0,585).
- 6*. Рассчитайте массу нитрата серебра(II), который следует добавить к воде массой 100 кг, чтобы содержание ионов серебра(II) в воде оказалось равным 10 мг на 1 т воды.

§ 60. Общие химические свойства металлов

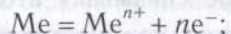
Вы уже знакомы с некоторыми общими химическими свойствами металлов: взаимодействием с кислотами, неметаллами, водой. Однако эти реакции для каждого из металлов часто имеют свои особенности.

Специфические химические свойства простых веществ металлов во многом определяются электронным строением внешней (для веществ, образованных *s*- и *p*-элементами) или предвнешней (для веществ, образованных *d*-элементами) электронной оболочки атомов металлов. Для металлов, расположенных в одной группе периодической системы и имеющих одинаковое строение внешней (или предвнешней) электронной оболочки, следует ожидать определенного сходства в химических свойствах простых веществ.

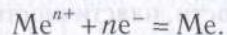
Электрохимический ряд напряжений металлов

Если опустить металлическую пластинку в водный раствор соли этого же металла, то на поверхности пластинки могут протекать два противоположных процесса:

а) переход атомов металла из кристалла в раствор в виде катионов, в результате чего масса пластинки будет уменьшаться:



б) превращение катионов металла, содержащихся в растворе, на поверхности пластинки в атомы металла, в результате чего масса пластинки будет увеличиваться:



Какой из процессов будет преобладать, зависит от особенности строения атомов металла, или, как говорят химики, от природы металла. Для химически активных металлов должен легче протекать первый процесс, для малоактивных — второй.

Если все металлы расположить в ряд в порядке уменьшения их условной способности отдавать электроны в водных растворах, то мы получим **электрохимический ряд напряжений металлов (ЭХРНМ)**:

Li, K, Ba, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb (H₂) Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au,

с которым мы уже встречались ранее под названием *ряд активности*.

Положение металла в ЭХРНМ характеризует свойства металла и его катионов в водных растворах и связано с химической активностью металла.

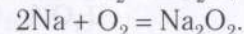
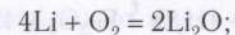
Химические свойства металлов

По своей химической активности металлы очень сильно различаются. О химической активности металла можно примерно судить по его положению в ЭХРНМ.

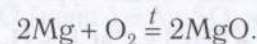
Самые активные металлы расположены в начале этого ряда (слева), самые малоактивные — в конце (справа).

Реакции с простыми веществами. Металлы вступают в реакции с неметаллами с образованием бинарных соединений. Условия протекания реакций, а иногда и их продукты сильно различаются для разных металлов.

Так, например, щелочные металлы активно реагируют с *кислородом* (в том числе в составе воздуха) при комнатной температуре с образованием оксидов и пероксидов:

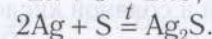
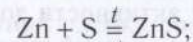


Металлы средней активности реагируют с кислородом при нагревании. При этом образуются оксиды:

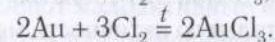
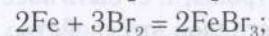
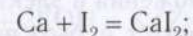


Малоактивные металлы (например, золото, платина) с кислородом не реагируют и поэтому на воздухе практически не изменяют своего блеска.

Большинство металлов при нагревании с порошком *серы* образуют соответствующие сульфиды:

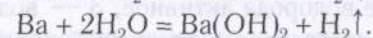
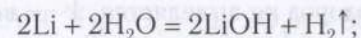


Практически все металлы реагируют с *галогенами*. Условия протекания этих реакций зависят от активности металла и галогена и могут сильно различаться — от комнатной температуры для активных металлов (например, калия, бария) до сильного нагревания для малоактивных металлов (золота, платины). При этом образуются соответствующие галогениды:



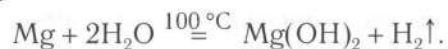
Реакции со сложными веществами. С металлами реагируют соединения всех классов — оксиды (в том числе вода), кислоты, основания и соли.

Активные металлы бурно взаимодействуют с *водой* при комнатной температуре:

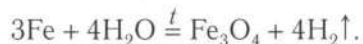


Поверхность таких металлов, как, например, магний и алюминий, защищена плотной пленкой соответствующего оксида. Это препятствует протеканию реакции с водой. Однако если эту пленку удалить или нарушить ее целостность, то

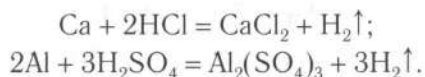
эти металлы также активно вступают в реакцию. Например, порошкообразный магний реагирует с горячей водой:



При повышенной температуре с водой вступают в реакцию и менее активные металлы: Zn, Fe, Mn и др. При этом образуются соответствующие оксиды. Например, при пропускании водяного пара над раскаленными железными стружками протекает реакция:



Металлы, стоящие в ряду активности до водорода, реагируют с *кислотами* (кроме HNO_3) с образованием солей и водорода. Активные металлы (K, Na, Ca, Mg) реагируют с растворами кислот очень бурно (с большой скоростью):



Малоактивные металлы часто практически не растворяются в кислотах. Это обусловлено образованием на их поверхности пленки нерастворимой соли. Например, свинец, стоящий в ряду активности до водорода, практически не растворяется в разбавленной серной и соляной кислотах вследствие образования на его поверхности пленки нерастворимых солей (PbSO_4 и PbCl_2).

Лабораторный опыт 10 (*16)

Взаимодействие металлов с растворами кислот

Анализ результатов данного опыта проведите с позиции сравнения восстановительных свойств металлов, их положения в электрохимическом ряду напряжений.

Способность отдавать электроны, т. е. быть восстановителями — общее свойство металлов. У различных металлов это свойство проявляется по-разному. Попробуйте сравнить восстановительную активность металлов по интенсивности выделения водорода в их реакциях с разбавленной серной кислотой.

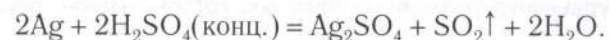
Задание. В три пробирки налейте раствор серной кислоты объемом 1—2 см³. В первую пробирку опустите кусочек цинка, во вторую — меди, в третью — железа. Сравните активность протекания реакций и отметьте интенсивность выделения водорода цифрами: 0 — водород не выделяется, 1 — выделение водорода незначительное, 2 — выделение водорода активное, 3 — водород выделяется бурно.

На основе наблюдений составьте в тетради свой маленький электрохимический ряд напряжений металлов, расположив химические знаки металлов над чертой в порядке убывания их восстановительных свойств. Черту превратите в стрелку, показывающую направление возрастания восстановительных свойств металлов.

Составьте уравнения протекающих химических реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

Как уже отмечалось в § 52, в азотной кислоте растворяются металлы, стоящие в ряду активности как до, так и после водорода. При этом образуются нитраты, а также различные продукты восстановления азотной кислоты. В зависимости от условий проведения реакции (концентрация кислоты, активность металла, температура и др.) в качестве продуктов восстановления азотной кислоты могут образоваться вещества, в которых азот имеет степень окисления от -3 до $+4$ (NH_4NO_3 , N_2O , N_2 , NO , N_2O_3 , NO_2).

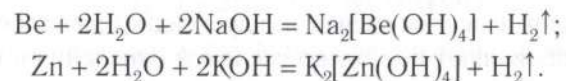
Концентрированная серная кислота также может вступать в реакции с металлами, расположенными в ряду активности после водорода:



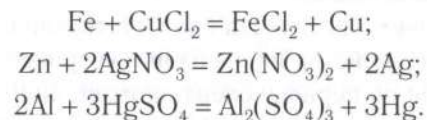
Обратите внимание, что *водород при взаимодействии таких металлов с кислотами не выделяется*.

Алюминий, хром и железо при комнатной температуре не вступают в реакцию с концентрированными серной и азотной (но не соляной!) кислотами из-за образования на поверхности плотной пленки соответствующих оксидов металлов. Это явление называется *пассивацией*. Благодаря ему становится возможным транспортировать концентрированные кислоты (например, H_2SO_4 и HNO_3) в стальных цистернах.

Такие металлы, как Be, Zn, Al, легко растворяются не только в кислотах, но и в водных растворах *щелочей* с образованием комплексных соединений:



Активные металлы вытесняют малоактивные из растворов их *солей*. На практике эти процессы применяются для получения металлов с малой активностью, стоящих в ряду активности после водорода:



В случае активных металлов, например натрия, подобные реакции очень осложнены побочными процессами — взаимодействием металла с водой, взаимодействием образующегося гидроксида с солью в растворе и др. Поэтому наиболее активные металлы практически не используются в подобных реакциях.



О химической активности металлов можно примерно судить по их расположению в ЭХРМ. Чем левее расположен металл, тем выше его химическая активность в водном растворе. Активные металлы размещаются в начале вытеснительного ряда, а малоактивные — в конце.

Вопросы и задания

1. Укажите число электронов, протонов, нейтронов, электронных слоев в атомах: а) натрия-23; б) алюминия-27; в) бериллия-9; г) скандия-45; д) титана-48; е) свинца-207.
2. Приведите уравнения реакций взаимодействия с кислородом и бромом следующих металлов: барий, магний, железо. Назовите образующиеся бинарные соединения.
3. Определите массу алюминия, содержащегося в магний-алюминиевом сплаве массой 450 г с массовой долей магния 40 %.
4. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$;
б) $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}$;
в) $\text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$.

5. Рассчитайте массу раствора с массовой долей азотной кислоты 12 %, который необходим для полного растворения меди массой 280 г.

6*. При растворении цинка в растворе азотной кислоты выделилась смесь газов, состоящая из азота и оксида азота(II), имеющая относительную плотность по аргону 1,00. Рассчитайте массовую долю азота в выделившейся смеси газов.

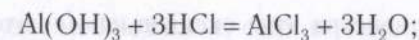
*§ 61. Свойства оксидов и гидроксидов металлов

Для всех металлов известны оксиды и гидроксиды, причем большинство *d*-элементов металлов проявляют несколько степеней окисления и поэтому образуют множество оксидов и соответствующих им гидроксидов. Кислотно-основные свойства этих оксидов и гидроксидов существенно зависят от положения металла в периодической системе, его активности и степени окисления атома металла.

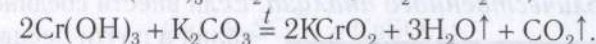
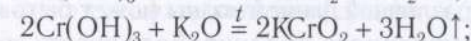
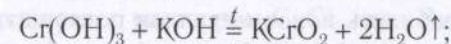
Оксиды и гидроксиды металлов

С усилением металлических свойств соответствующих химических элементов усиливаются и основные свойства их оксидов и гидроксидов.

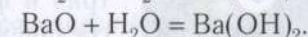
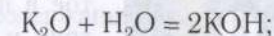
Для *s*- и *p*-элементов по периоду слева направо они изменяются от ярко выраженных основных свойств у соединений щелочных и щелочноземельных металлов до амфотерных у металлов, стоящих ближе к линии, разделяющей металлы и неметаллы (у алюминия, германия, сурьмы, свинца). Так, например, свежесоздаженный гидроксид алюминия легко растворяется в растворах как кислот, так и щелочей:



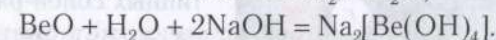
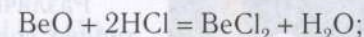
Амфотерные оксиды и гидроксиды вступают в реакции не только с растворами щелочей, но и с твердыми основаниями при повышенной температуре (при сплавлении). Для проведения такой реакции смесь исходных твердых веществ нагревают до определенной температуры. При этом образуются иные, чем при реакции в водном растворе, продукты реакции. Например, при сплавлении гидроксида хрома(III) с гидроксидом, оксидом или карбонатом калия получается соль метакромовой кислоты HCrO_2 — *метакромит калия*:



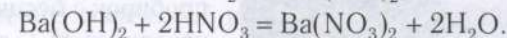
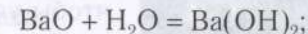
Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов активно реагируют с водой с образованием растворимых гидроксидов:



По группе сверху вниз металлические свойства *s*- и *p*-элементов усиливаются, и, соответственно, нарастают основные свойства их оксидов и гидроксидов. Так, например, в группе IIA оксид и гидроксид бериллия проявляют амфотерные свойства — легко растворяются в растворах кислот и щелочей:



Соответствующие соединения бария и радия имеют ярко выраженные основные свойства:



Существенное влияние на кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов *d*-элементов оказывает степень окисления атома металла: с увеличением степени окисления атома металла кислотные свойства соответствующего оксида и гидроксида усиливаются. Например, хром образует оксиды и гидроксиды, в которых атомы хрома проявляют степени окисления +2, +3 и +6:

+2	+3	+6
CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃	CrO ₂ (OH) ₂ , или H ₂ CrO ₄
основные	амфотерные	кислотные

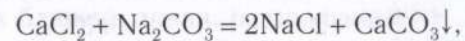
Кислотно-основные свойства этих оксидов изменяются от основных (у CrO и $\text{Cr}(\text{OH})_2$) через амфотерные (у Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$) до кислотных (у CrO_3 и H_2CrO_4). Аналогичная зависимость наблюдается и для других d -металлов.

Качественное обнаружение ионов металлов

На практике часто возникает потребность определить качественное и количественное содержание того или иного металла в образце (сплаве, детали, воде и т. п.). Возможность обнаружения металлов и их соединений в различных по своей природе объектах основана на различии в их физических и химических свойствах.

Так, например, способность ионов металлов поглощать и излучать электромагнитное излучение с различной длиной волны может быть использована для *качественного и количественного анализа*. Если внести соединения натрия или калия в почти бесцветное пламя газовой горелки, то наблюдается различное окрашивание пламени: желтое в присутствии соединений натрия и фиолетовое в присутствии соединений калия. Соединения бария окрашивают пламя в бледно-зеленый цвет, а соединения лития, кальция и стронция — в различные оттенки красного (рис. 101).

Различие в растворимости однокатионных солей разных металлов также может быть использовано для их обнаружения и идентификации ионов металлов. Например, для того чтобы установить, в какой из двух пробирок с бесцветными растворами находится KCl , а в какой — CaCl_2 , необходимо в обе прибавить раствор карбоната натрия. В одной из них образуется белый осадок, что свидетельствует о том, что в этой пробирке раствор CaCl_2 :



или в ионной форме:

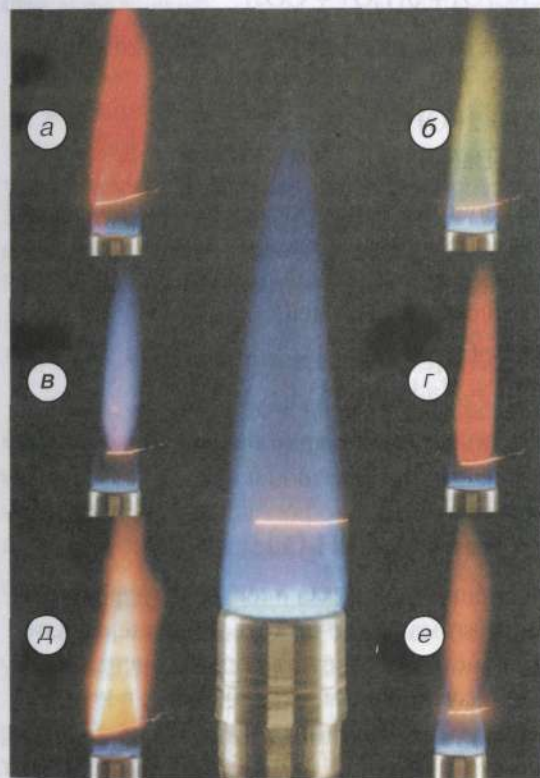
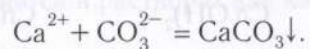
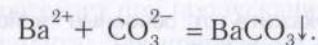


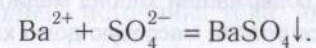
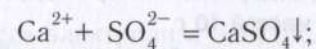
Рис. 101. Окрашивание пламени ионами металлов: а — лития; б — бария; в — калия; г — стронция; д — натрия; е — кальция

Такой же эффект будет наблюдаться, если в растворе вместо CaCl_2 присутствует BaCl_2 :



Это означает, что раствор, содержащий карбонат-ионы (например, раствор Na_2CO_3), может быть использован для качественного обнаружения ионов кальция Ca^{2+} или бария Ba^{2+} в растворе.

Взглянув на таблицу растворимости оснований, кислот и солей (см. форзац II), можно сказать, что для того, чтобы различить между собой растворы KCl и CaCl_2 (или BaCl_2), кроме раствора карбоната натрия, можно использовать и раствор сульфата натрия. В пробирке с раствором CaCl_2 (или BaCl_2) будет наблюдаться образование белого осадка сульфата кальция (сульфата бария):



Следовательно, раствор, содержащий ионы SO_4^{2-} , так же, как и раствор, содержащий ионы CO_3^{2-} , является *качественным реагентом* на ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Для обнаружения в растворе ионов других металлов могут быть использованы другие реагенты (например, растворимые сульфиды), образующие с ними осадки различного цвета. Например, присутствие ионов кадмия Cd^{2+} в растворе можно легко обнаружить по образованию ярко-желтого осадка CdS .

Лабораторный опыт 11(*17)

Обнаружение ионов бария в растворе

Налейте в две пробирки растворы хлорида (или нитрата) бария, гидроксида бария и прибавьте к ним по несколько капель раствора карбоната натрия. Отметьте цвет выпавшего осадка.

Составьте уравнение химической реакции обнаружения ионов бария в молекулярном и ионном виде, сделайте вывод.



С увеличением степени окисления металла усиливается кислотный характер соответствующих оксидов и гидроксидов. Оксиды и гидроксиды, образованные атомами металла в промежуточной степени окисления, проявляют выраженные в разной степени амфотерные свойства, а с низшей степенью окисления — основные.

Качественными реагентами на ионы бария Ba^{2+} и кальция Ca^{2+} могут служить растворимые карбонаты и сульфаты, образующие с этими ионами осадки.

Вопросы и задания

- В каждой паре оксидов укажите тот, основные свойства которого выражены сильнее: а) MgO и SrO ; б) Na_2O и MgO ; в) Li_2O и K_2O .
- Из приведенных гидроксидов выберите те, которые проявляют амфотерные свойства: LiOH , Be(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Ca(OH)_2 .
- Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 - $\text{BeO} \rightarrow \text{Be(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be(OH)}_4]$;
 - $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2$.
- Рассчитайте объем (н. у.) водорода, который выделится при взаимодействии цинка массой 10 г с: а) раствором, содержащим хлороводород массой 20 г; б*) раствором, содержащим гидроксид натрия массой 10 г.
- В раствор массой 200 г, содержащий хлорид меди(II) массой 50 г, поместили железный гвоздь массой 5,0 г. Рассчитайте массовую долю хлорида меди(II) в растворе после окончания реакции.
- К воде массой 100 г прибавили смесь оксида и гидроксида лития массой 5,00 г, в которой массовая доля лития равна 38,9 %. Рассчитайте массовую долю гидроксида лития в полученном растворе.

* § 62. Электрохимические процессы. Электролиз

В результате многих химических реакций происходит переход электронов от одних атомов к другим. Такие реакции сопровождаются изменением степени окисления атомов и называются *окислительно-восстановительными* (см. § 32).

Очень важное практическое значение имеют такие окислительно-восстановительные процессы, в которых переход электронов осуществляется не при непосредственном контакте частиц восстановителя и окислителя между собой, а в разных частях системы (на электродах, пространственно разделенных). Существуют два варианта проведения таких процессов.

В первом варианте реакция, которая не может протекать самопроизвольно, протекает под действием внешнего источника электрического тока, и такой процесс называется *электролизом*.

! Электролиз — это окислительно-восстановительная реакция, протекающая под действием электрического тока.

На практике широко применяются процессы электролиза солей металлов (расплавов и водных растворов), оснований и кислот.

Процесс электролиза

Процесс электролиза протекает при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита. Для проведения электролиза необходимо два электрода погрузить в расплав или раствор электролита и подключить к внешнему источнику тока. Electroдами могут служить либо обычные металлические проводники, либо неметаллические электропроводящие материалы (например, графит). На одном электроде протекает процесс окисления, а на другом — процесс восстановления.

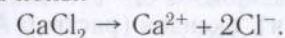


Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**, а электрод, на котором протекает процесс восстановления, — **катодом**.

При проведении процесса электролиза электрод, который подключен к положительному полюсу внешнего источника тока, является анодом, а к отрицательному — катодом.

Электролиз расплавов солей

Рассмотрим процесс электролиза на примере расплава хлорида кальция. Для проведения электролиза твердый хлорид кальция необходимо нагреть выше температуры, при которой он переходит в жидкое состояние (т. е. как минимум до $t_{\text{пл}}$). В расплаве CaCl_2 подвергается электролитической диссоциации и полностью распадается на ионы:



Если в такой расплав погрузить электроды (например, из графита) и подключить их к внешнему источнику постоянного тока, то положительно заряженные катионы начнут двигаться к электроду, подключенному к отрицательному полюсу источника тока, т. е. к катоду. Отрицательно заряженные анионы будут двигаться к электроду, подключенному к положительному полюсу источника тока, т. е. к аноду (рис. 102). На катоде (К) будет протекать процесс восстановления ионов Ca^{2+} до металлического кальция, а на аноде (А) — окисления ионов Cl^- до свободного хлора:

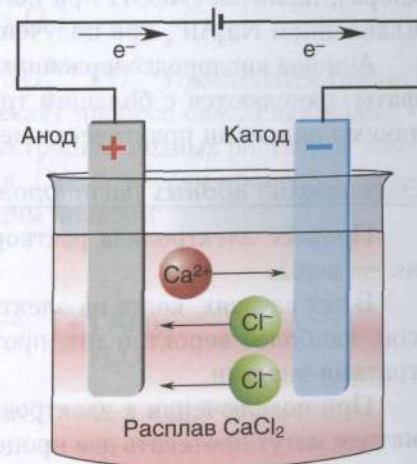
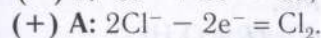
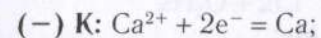
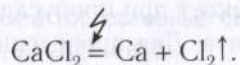
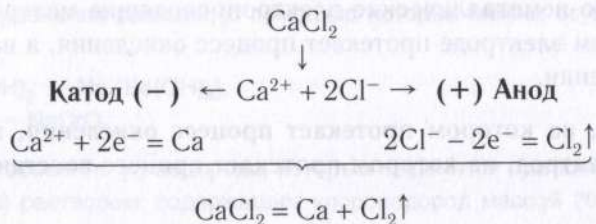


Рис. 102. Схема электролиза расплава хлорида кальция

Суммарное уравнение электролиза расплава хлорида кальция выражается уравнением:



Схематически весь процесс электролиза можно представить следующим образом:



Понятно, что осуществить процесс электролиза в расплаве можно только для электролитов, которые при нагревании переходят из твердого состояния в жидкое, не разлагаясь, т. е. термически стабильных. Например, невозможно провести электролиз расплавов таких соединений, как CaCO_3 , NH_4Cl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т. д., поскольку попытка их расплавить путем нагревания приводит к разложению на новые вещества.

На практике в большинстве случаев электролизу подвергают расплавы солей (например, галогенидов). Однако электролизу можно подвергать и расплавы соединений других классов. Например, в промышленных условиях широко используют процесс электролиза расплавов солей (MgCl_2 при получении магния и хлора), щелочей (NaOH при получении натрия), оксидов (раствор Al_2O_3 в расплавленном Na_3AlF_6 при получении алюминия).

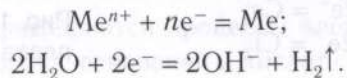
Анионы кислородсодержащих кислот (например, сульфаты, карбонаты, фосфаты) окисляются с большим трудом, и поэтому электролиз расплавов солей с такими анионами практически не проводят.

Электролиз водных растворов солей

Процесс электролиза растворов солей осложнен присутствием растворителя — воды.

В тех случаях, когда на электроде возможно протекание нескольких процессов, наиболее вероятен тот, протекание которого связано с минимальными затратами энергии.

При подключении к электродам внешнего источника тока принципиально на **катоде** могут протекать два процесса — восстановления катионов металла и молекул воды:



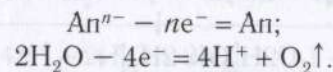
Склонность к восстановлению у катионов разная и примерно может быть оценена по его положению в электрохимическом ряду напряжений металлов. Чем правее расположен соответствующий металл, тем легче протекает процесс восстановления его ионов на катоде.

На практике при электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов *от лития до алюминия*, протекает только процесс восстановления водорода — на катоде выделяется только газообразный водород.

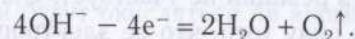
Если в растворе содержатся катионы металлов *от цинка до водорода*, то одновременно протекают процессы восстановления как катионов металла, так и молекул воды — на катоде одновременно восстанавливается металл и выделяется газообразный водород. Причем, чем активнее металл, тем больше электронов затрачивается на восстановление воды и меньше на восстановление металла.

При электролизе растворов, содержащих катионы металлов, расположенных после водорода, на катоде практически протекает только процесс восстановления катионов металла — на катоде осаждается металл.

На **аноде** также принципиально могут протекать два процесса — окисления анионов и молекул воды:

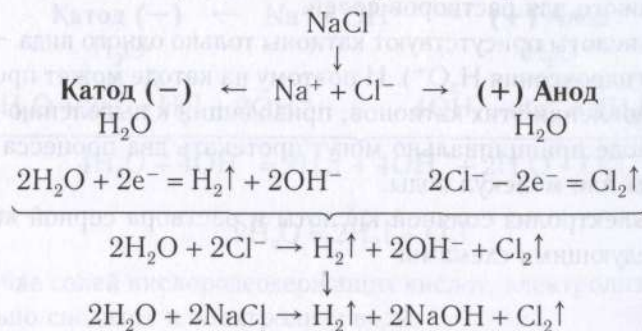


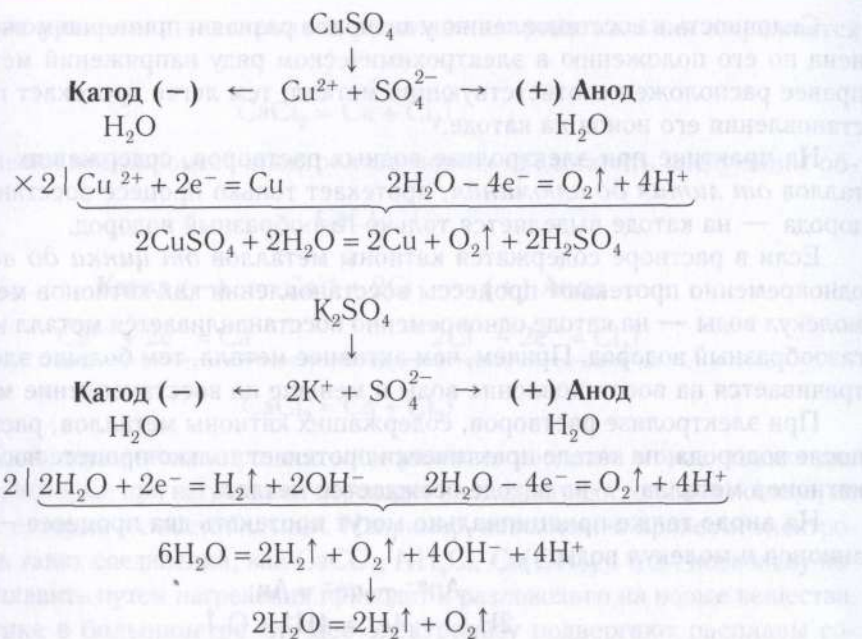
В первую очередь окисляются простые анионы (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) до соответствующих простых веществ (S , I_2 , Br_2 , Cl_2). В щелочных растворах окисляются гидроксид-ионы OH^- до кислорода:



Анионы кислородсодержащих кислот (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) окисляются трудно, и поэтому вместо окисления этих анионов протекает процесс окисления воды.

В качестве примера рассмотрим процесс электролиза водных растворов хлорида натрия, сульфата меди(II) и сульфата калия. Схематически процессы электролиза этих солей можно представить следующим образом:





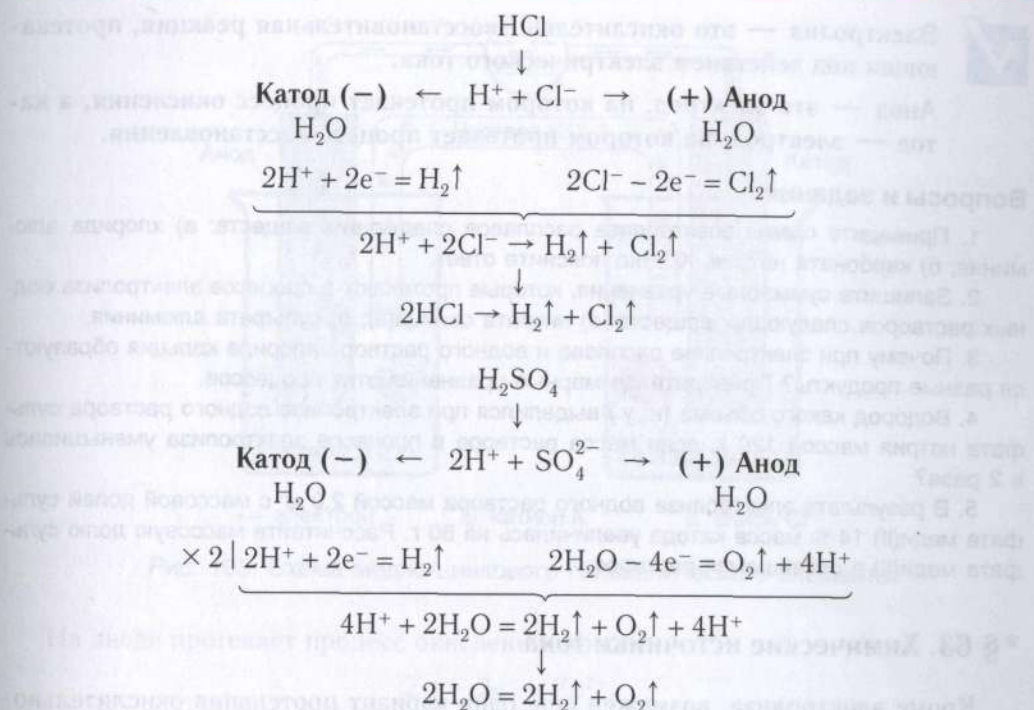
Обратите внимание, что суммарное уравнение электролиза водного раствора сульфата калия фактически сводится к разложению воды на водород и кислород. Сульфат калия формально в реакции не участвует. Однако провести электролиз чистой воды невозможно в силу того, что ее электропроводность очень мала и при реально используемых напряжениях источников тока в цепи протекает ничтожно малый электрический ток.

Электролиз водных растворов кислот и оснований

Процесс электролиза растворов кислот и оснований принципиально не отличается от такового для растворов солей.

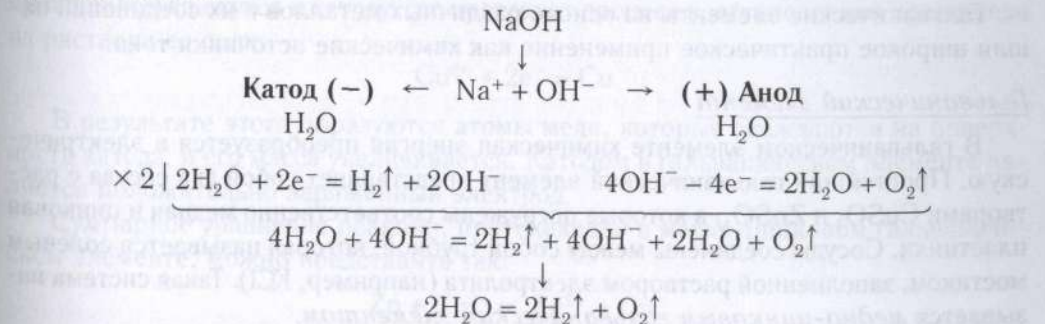
В растворе кислоты присутствуют катионы только одного вида — катионы водорода H^+ (или гидроксония H_3O^+). И поэтому на катоде может протекать только процесс восстановления этих катионов, приводящий к выделению газообразного водорода. На аноде принципиально могут протекать два процесса — окисления анионов кислоты или молекул воды.

Например, электролиз соляной кислоты и раствора серной кислоты можно представить следующими схемами:



В растворе основания присутствуют анионы только одного вида — гидроксид-ионы OH^- , которые и будут окисляться на аноде. А поскольку растворимы в воде только основания щелочных и щелочноземельных металлов, то на катоде протекает процесс восстановления водорода из воды.

Например, электролиз раствора гидроксида натрия можно представить следующей схемой:



Как и в случае солей кислородсодержащих кислот, электролиз раствора основания формально сводится к электролизу воды.

✓ Электролиз — это окислительно-восстановительная реакция, протекающая под действием электрического тока.

Анод — это электрод, на котором протекает процесс окисления, а катод — электрод, на котором протекает процесс восстановления.

Вопросы и задания

1. Приведите схемы электролиза расплавов следующих веществ: а) хлорида алюминия; б) карбоната натрия. Кратко поясните ответ.
2. Запишите суммарные уравнения, которые протекают в процессе электролиза водных растворов следующих веществ: а) нитрата свинца(II); б) сульфата алюминия.
3. Почему при электролизе расплава и водного раствора хлорида кальция образуются разные продукты? Приведите суммарные уравнения этих процессов.
4. Водород какого объема (н. у.) выделился при электролизе водного раствора сульфата натрия массой 120 г, если масса раствора в процессе электролиза уменьшилась в 2 раза?
5. В результате электролиза водного раствора массой 2,0 кг с массовой долей сульфата меди(II) 14 % масса катода увеличилась на 80 г. Рассчитайте массовую долю сульфата меди(II) в оставшемся растворе.

* § 63. Химические источники тока

Кроме электролиза, возможен еще один вариант протекания окислительно-восстановительной реакции. В этом случае электроны от восстановителя к окислителю переходят по металлическому проводнику через внешнюю электрическую цепь. В результате во внешней цепи возникает электрический ток, и такое устройство называют *гальваническим элементом*. Гальванические элементы являются *химическими источниками тока* — устройствами для прямого преобразования химической энергии в электрическую, минуя другие ее формы.

Гальванические элементы на основе различных металлов и их соединений нашли широкое практическое применение как химические источники тока.

Гальванический элемент

В гальваническом элементе химическая энергия преобразуется в электрическую. Простейший гальванический элемент представляет собой два сосуда с растворами CuSO_4 и ZnSO_4 , в которые погружены соответственно медная и цинковая пластинки. Сосуды соединены между собой трубкой, которая называется солевым мостиком, заполненной раствором электролита (например, KCl). Такая система называется *медно-цинковым гальваническим элементом*.

Схематически процессы, протекающие в медно-цинковом гальваническом элементе, представлены на рисунке 103.

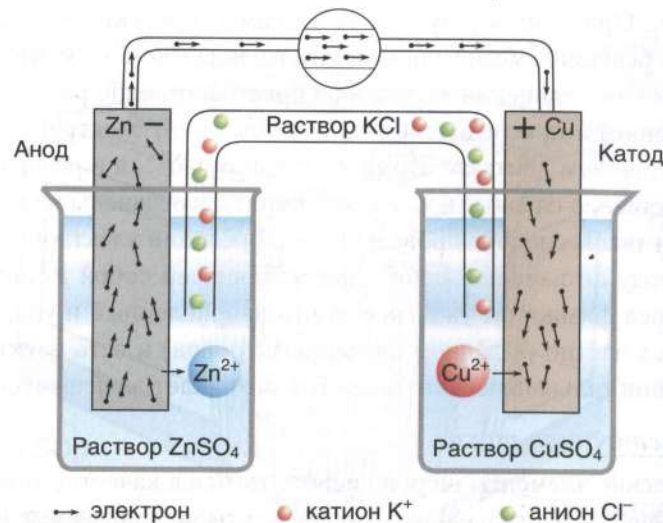


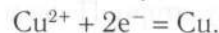
Рис. 103. Схема медно-цинкового гальванического элемента

На аноде протекает процесс окисления цинка:



В результате этого атомы цинка превращаются в ионы, которые переходят в раствор, а цинковый анод растворяется, и его масса уменьшается. Обратите внимание, что анод в гальваническом элементе является отрицательным электродом (за счет электронов, полученных от атомов цинка) в отличие от процесса электролиза, где он подключается к положительному полюсу внешней батареи.

Электроны от атомов цинка по внешней электрической цепи (металлическому проводнику) движутся к катоду, где протекает процесс восстановления ионов меди из раствора ее соли:



В результате этого образуются атомы меди, которые осаждаются на поверхности катода, и его масса увеличивается. Катодом в гальваническом элементе является положительно заряженный электрод.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в медно-цинковом гальваническом элементе, можно представить так:



Фактически протекает реакция замещения меди цинком в ее соли. Эту же реакцию можно осуществить и иным способом — погрузить цинковую пластинку в

раствор CuSO_4 . При этом образуются те же самые продукты — медь и ионы цинка. Но отличие реакции в медно-цинковом гальваническом элементе в том, что процессы отдачи и присоединения электронов пространственно разделены. Процессы отдачи (окисление) и присоединения (восстановление) электронов происходят не при непосредственном контакте атома Zn с ионом Cu^{2+} , а в разных местах системы — соответственно на аноде и на катоде, которые соединены металлическим проводником. При таком способе проведения этой реакции электроны перемещаются от анода к катоду по внешней цепи, представляющей собой металлический проводник. Из курса физики вы уже знаете, что направленный и упорядоченный поток заряженных частиц (в данном случае электронов) и есть **электрический ток**. Во внешней цепи гальванического элемента возникает электрический ток.

Химические источники тока

Гальванические элементы широко используются в качестве химических источников тока. Существуют гальванические элементы, используемые на практике однократно и многократно. В последнем случае они называются **аккумуляторы**.

В гальваническом элементе одноразового использования после того, как реагенты (или хотя бы один из них) израсходуются полностью, напряжение на его полюсах падает ниже минимально допустимого уровня, и он становится непригодным для использования и подлежит замене.

Аккумулятор является устройством, которое используют многократно, т. е. процесс получения электрической энергии с его помощью носит циклический характер: на стадии заряда электрическая энергия превращается в химическую, на стадии разряда — химическая в электрическую. Различные типы аккумуляторов позволяют провести цикл разряд-заряд многие тысячи раз.

Аккумуляторы. В настоящее время наибольшее распространение нашли свинцовые (используются в автомобилях для запуска стартера), никель-металлогидридные и литий-ионные аккумуляторы. Последние типы аккумуляторов в основном используются в изделиях электронной техники — переносных компьютерах, видеокамерах, фотоаппаратах и т. п.

На рисунке 104 схематически показано устройство свинцового аккумулятора. Он представляет собой сосуд, внутри которого находятся ячейистые электроды из свинца (с примесью Sb). Ячейки анода заполнены оксидом свинца(IV), а ячейки катода — металлическим свинцом. После заливания в сосуд раствора серной кислоты аккумулятор становится готовым к работе. По мере разряда на электродах (катоде и аноде) образуется сульфат свинца(II), который при последующем заряде вновь превращается в свинец (на катоде) и оксид свинца(IV) (на аноде).

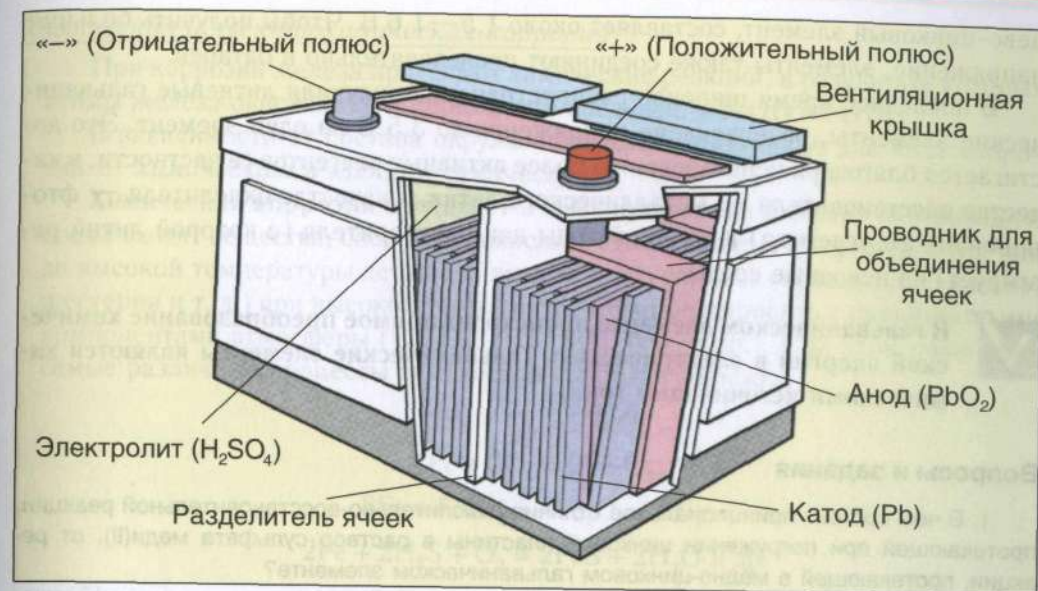
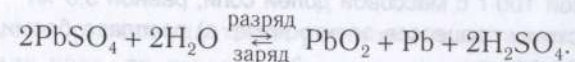


Рис. 104. Схема устройства свинцового аккумулятора

Процессы, протекающие в процессе эксплуатации (зарядке — разрядке) свинцового аккумулятора, можно представить следующей схемой:



Максимальное напряжение, которое дает свинцовый аккумулятор, составляет 1,9—2,1 В. Для получения более высокого напряжения аккумуляторы соединяют последовательно в батарею.


Гальванические элементы, используемые однократно. На рисунке 105 схематически показано устройство наиболее широко распространенного марганцево-цинкового гальванического элемента. Анодом служит угольный электрод, а катодом — цинк в виде стаканчика, электролитом является очень вязкий раствор хлорида аммония (NH_4Cl) или щелочи (KOH). Максимальное напряжение, которое может развить один марган-



Рис. 105. Схема устройства марганцево-цинкового гальванического элемента

цево-цинковый элемент, составляет около 1,5—1,6 В. Чтобы получить большее напряжение, элементы также соединяют последовательно в батареи.

В последнее время широкое распространение получили литиевые гальванические элементы, развивающие напряжение до 3,5 В на один элемент. Это достигается благодаря использованию более активных реагентов (в частности, в качестве восстановителя — металлического лития, в качестве окислителя — фторированного углерода) и заменой воды как растворителя (с которой литий реагирует) на неводные среды.


 В гальваническом элементе происходит прямое преобразование химической энергии в электрическую. Гальванические элементы являются химическими источниками тока.

Вопросы и задания

1. В чем состоит принципиальное отличие окислительно-восстановительной реакции, протекающей при погружении цинковой пластины в раствор сульфата меди(II), от реакции, протекающей в медно-цинковом гальваническом элементе?
2. Приведите уравнение суммарной реакции, которая будет протекать в гальваническом элементе, в котором вместо раствора сульфата цинка использован раствор хлорида железа(II), а вместо цинковой пластины — железная.
- 3*. Какое максимальное число электронов может пройти от анода к катоду во внешней цепи в медно-цинковом гальваническом элементе, в котором имеется раствор сульфата меди(II) массой 100 г с массовой долей соли, равной 5,0 %?
4. Приведите схемы процессов электролиза: а) расплава бромида цинка; б) водного раствора сульфата магния.
- 5*. За время использования медно-цинкового гальванического элемента масса цинкового анода уменьшилась на 10 г. Рассчитайте, на какую величину изменилась масса медного катода.

§ 64. Коррозия металлов

Металлы и их сплавы обладают целым рядом ценных свойств, благодаря которым они находят широкое применение. Однако свойства изделий из металлов и сплавов с течением времени могут существенно изменяться. Причиной этому часто является отрицательное влияние окружающей среды. Под действием веществ, содержащихся в окружающей среде, металлы могут разрушаться.

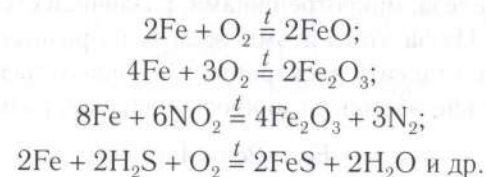
 Процесс взаимодействия металлов и сплавов с компонентами окружающей среды, в результате которого происходит разрушение металлов, называется коррозией.

Химическая и электрохимическая коррозия

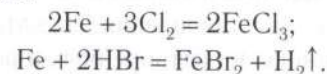
При коррозии железа протекают химические реакции, в результате которых атомы железа окисляются и переходят в соединения Fe(II) и Fe(III).

В зависимости от состава окружающей среды различают два вида коррозии — *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия протекает в том случае, если в состав окружающей среды входят вещества, способные окислять атомы железа. Например, нагретые до высокой температуры детали из железа и его сплавов (вращающиеся валы, шестерни и т. д.) при высокой температуре могут реагировать с газообразными компонентами атмосферы (O_2 , O_3 , H_2S , SO_2 , NO_2 и др.). При этом возможны самые различные процессы химической коррозии железа:



Наличие в воздухе газообразных галогенов или галогеноводородов (например, на химических производствах) резко ускоряет процесс химической коррозии железа и его сплавов.



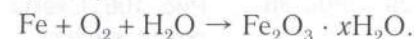
Если в процессе коррозии участвуют растворы электролитов (кислот, оснований и солей) или вода, то говорят об **электрохимической коррозии**. Образование слоя рыжего (с разными оттенками) налета на железных изделиях в большинстве случаев связано именно с электрохимической коррозией.

В настоящее время наиболее широко применяются железо и сплавы на его основе. Процесс коррозии железа и сплавов на его основе называют *ржавлением*.

Понимание природы процессов, протекающих при коррозии железа, необходимо для разработки эффективных методов борьбы с ней, создания новых коррозионностойких материалов на основе металлов.

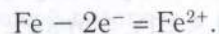
Коррозия железа

Процесс электрохимической коррозии является результатом сложных гетерогенных химических реакций, в которых участвуют компоненты окружающей среды. Чаще всего мы встречаемся с *атмосферной коррозией*, вызванной присутствием кислорода и паров воды. В этом случае процесс коррозии можно условно выразить следующей суммарной схемой:



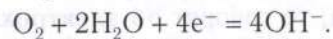
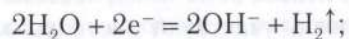
Продукт процесса коррозии железа — *ржавчина* — не имеет стехиометрического состава. Строго говоря, в каждом конкретном случае (давление кислорода, влажность воздуха, температура, длительность процесса, состав железного сплава, состояние поверхности изделия и т. д.) образуются разные по составу вещества или смесь веществ. По этой причине на практике можно наблюдать ржавчину с широкой цветовой гаммой — от светло-желтого до темно-коричневого или почти черного цвета.

Важную роль в процессе коррозии играет неоднородность (на микроуровне) поверхности изделия. На практике эта неоднородность может быть вызвана примесями (легирующие добавки), включениями (цементит Fe_3C), границами зерен микрокристаллов железа, микротрещинами, различной степенью шероховатости поверхности и т. д. Из-за этого атомы железа на разных участках имеют различную способность отдавать электроны, т. е. окисляться, и в результате возникают гальванические элементы микроскопических размеров (рис. 106):

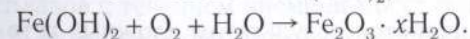
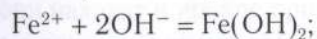


Участок металла, на котором протекает этот процесс, играет роль анода.

Соседние участки металла, обладающие другими свойствами, выполняют роль катода. Электроны, отданные атомами железа, по металлу переходят на эти участки и вызывают процесс восстановления. На катоде одновременно протекают процессы восстановления воды и растворенных в воде молекул кислорода:



В конечном результате из ионов железа(II) и гидроксид-ионов образуется гидроксид железа(II), который далее окисляется до гидроксида железа(III) переменного состава, являющегося основным компонентом ржавчины. Упрощенно эти процессы можно выразить следующим образом:



Если железное изделие привести в контакт с другим металлом, то в зависимости от его активности процесс коррозии либо ускоряется, либо замедляется.

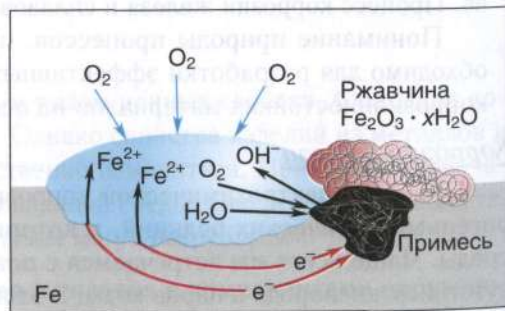


Рис. 106. Схема электрохимической коррозии железа

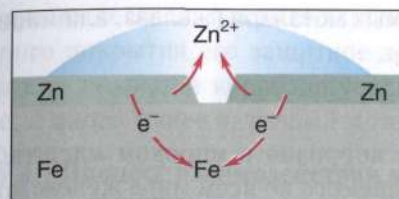


Рис. 107. Схема коррозии железа в контакте с цинком

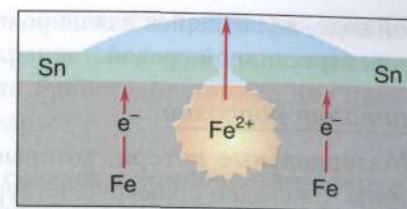


Рис. 108. Схема коррозии железа в контакте с оловом

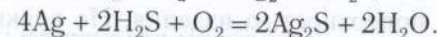
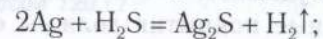
Так, если второй металл является более активным, то процесс коррозии железа замедляется за счет коррозии более активного металла. Например, железо в контакте с цинком будет подвергаться коррозии значительно медленнее до тех пор, пока не разрушится весь цинк (рис. 107).

Если железо находится в контакте с менее активным металлом, то его коррозия резко усиливается. Например, железо в контакте с оловом подвергается коррозии значительно быстрее, чем чистое железо (рис. 108).

Коррозия других металлов

Разрушению под действием окружающей среды подвергаются не только железо и сплавы на его основе. Коррозии подвержены и гораздо менее активные металлы, например медь и серебро.

Хорошо известно, что серебряные изделия со временем темнеют и для придания им привлекательного вида их приходится чистить. Причина заключается в образовании на поверхности серебра пленки продуктов коррозии. В атмосфере, содержащей даже следы сероводорода, могут протекать процессы образования черного сульфида серебра (I), из-за которого серебряные изделия теряют блеск:



Если в атмосфере присутствуют следы озона, то происходит образование черного оксида серебра(I), что также приводит к потере серебряным изделием металлического блеска.

Понятно, что чем ниже химическая активность металла, тем в меньшей степени он подвержен коррозии. Вот почему такие металлы, как золото, платина, называют благородными — из-за своей химической инертности они практически не подвергаются атмосферной коррозии и сохраняют свой исходный блеск даже в агрессивной атмосфере.

Из неблагородных металлов очень высокой коррозионной устойчивостью обладает титан и сплавы на его основе. В специальных экспериментах титановые покрытия сохраняли свои свойства в течение 10 лет пребывания в мор-

ской воде, являющейся для широко применяемых металлов (железа, алюминия) очень агрессивной средой.

Защита от коррозии

Материальные потери, которые приносит коррозия в мировом масштабе, огромны. Ежегодно примерно четверть выплавляемого во всем мире железа уничтожается коррозией.

Радикальным способом борьбы с коррозией является использование материалов (например, пластмасс), которые гораздо более устойчивы к ней. Однако, этот путь очень часто ограничен низкими механическими свойствами таких материалов по сравнению с железом и их относительно высокой стоимостью. Железо и сплавы на его основе в настоящий момент являются самыми доступными конструкционными материалами по сочетанию цены и механических свойств. Всякое усложнение состава сплавов или их замена неизбежно приводят к повышению стоимости конечных изделий или снижению их эксплуатационных качеств.

Методы защиты от коррозии принято делить на *пассивные* и *активные*.

Суть первых сводится к прекращению или замедлению доступа активных компонентов окружающей среды (в случае атмосферной коррозии это O_2 и H_2O) к металлу. Для этого можно использовать самые разные по своей природе покрытия: лаки, краски, пленки из масел или различных нефтепродуктов, пленки из металлов. Защитное действие покрытия напрямую связано с его проницаемостью для кислорода и паров воды — чем меньше проницаемость покрытия, тем более сильным защитным действием оно обладает. Например, при хранении железных деталей на складе их часто покрывают слоем вазелина или солидола, которые при последующей эксплуатации удаляют.

Защитные лакокрасочные покрытия должны обладать хорошей сцепляемостью (*адгезией*) с поверхностью изделия. Не всякий лак или краска могут служить эффективной защитой от коррозии. Из металлических покрытий широко используются пленки из никеля и хрома, которые наносятся с помощью электролиза на железные изделия путем катодного осаждения этих металлов.

Активные методы защиты от коррозии основаны на использовании металлов более активных, чем железо. На практике широко используется *оцинковывание* железных изделий. При этом слой цинка резко замедляет процесс коррозии железного изделия, но только до тех пор, пока не окислится весь цинк. Широкое применение получило *лужение* — покрытие железных поверхностей оловом, однако этот способ является пассивной защитой и оказывает действие за счет прекращения доступа кислорода и паров воды к железу. Принципиальное отличие

коррозии деталей, покрытых цинком и оловом, в том, что при повреждении цинкового покрытия его защитное действие сохраняется, а при повреждении оловянного покрытия коррозия усиливается. Это происходит потому, что цинк более, а олово менее активный металл, чем железо.



Процесс взаимодействия металлов и сплавов с компонентами окружающей среды, в результате которого происходит разрушение металлов, называется коррозией.

Методы защиты от коррозии принято делить на пассивные и активные. Пассивные методы основаны на использовании различных по своей природе покрытий: лаки, краски, пленки из масел или различных нефтепродуктов, пленки из металлов. Активные методы защиты от коррозии основаны на использовании металлов, более активных, чем железо.

Вопросы и задания

1. Какие виды коррозии вы знаете? Кратко поясните, чем они отличаются.
2. Приведите формулу, которая отражает состав ржавчины, и объясните, почему ржавчина имеет разный цвет.
3. Приведите уравнения процессов, приводящих к образованию ржавчины.
4. Какое изделие — исходное или ржавое — имеет большую массу? Поясните почему.
- 5*. Массовая доля железа в образце ржавчины составляет 53,7 %. Какое число молекул воды приходится на 100 формульных единиц оксида железа(III) в этом образце? Запишите химическую формулу этого образца ржавчины.
- 6*. В ходе химического анализа установлено, что образец ржавчины имеет состав $Fe_2O_3 \cdot 2,89H_2O$. Рассчитайте объем (н. у.) кислорода, который был израсходован на образование такой ржавчины массой 120 г?

§ 65. Общие способы получения металлов

С металлами в свободном состоянии человек знаком с самой глубокой древности. Первоначально человечеству было известно только 7 металлов («металлы древности» — Cu, Ag, Au, Hg, Pb, Sn, Fe). За последние 250 лет было открыто и получено в свободном виде 86 новых металлов.

Использовать металлы в свободном состоянии человек научился в древние века. Первыми среди них были золото, серебро, медь. Однако только освоение процесса выплавки железа в больших масштабах сделало громадный переворот в промышленности. Использование в дальнейшем химических знаний о процессах, протекающих при получении металлов, позволило эффективно регулировать свойства выплавляемых металлов.

Металлы в природе

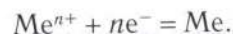
В окружающей нас среде химические элементы металлы встречаются как в виде простых веществ (или в свободном виде), так и в виде соединений. Форма нахождения элементов металлов в естественных условиях зависит от их химической активности.

Химически малоактивные металлы (например, медь, золото, серебро, платина, палладий и др.), стоящие в электрохимическом ряду напряжений металлов правее водорода, в природе могут находиться как в виде простых веществ, так и в виде соединений. Металлы с высокой химической активностью (например, натрий, калий, кальций, алюминий, магний и др.) встречаются в природных условиях только в виде соединений.

Общие способы получения металлов

В том случае, если металл в природных условиях находится в свободном состоянии, то его получение сводится лишь к разделению соответствующих смесей (например, с пустой породой, другими металлами и т. д.). При этом преимущественно используются известные физические методы разделения смесей. Это не означает, что химические методы для этого не могут быть использованы — важную роль в выборе методов разделения играет экономическая целесообразность.

Большинство металлов, которые широко используются человеком в хозяйственной деятельности, получают в результате химических реакций из руд. Руда — природное минеральное образование, в котором атомы химических элементов (в частности, металлов) находятся в окисленном состоянии. Чтобы получить металлы из руды в свободном состоянии, необходимо провести процесс восстановления:



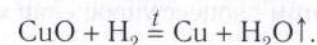
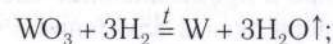
Для этого используют различные восстановители. Для получения металлов в качестве восстановителей применяют водород, более активные металлы, углерод (в виде кокса), оксид углерода(II), постоянный электрический ток.

Технологические процессы, лежащие в основе промышленных способов получения металлов из руд, можно разделить на *пирометаллургические*, *гидрометаллургические* и *электрометаллургические*.

Пирометаллургические методы получения металлов основаны на использовании различных восстановителей для получения металлов путем восстановления из руд (в твердом агрегатном состоянии) при высокой температуре. В гидрометаллургических методах процесс восстановления протекает в водном растворе,

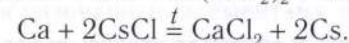
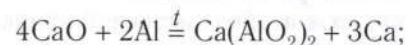
а в электрометаллургических процессах восстановителем является постоянный электрический ток.

Восстановление с помощью водорода. Водород как восстановитель может использоваться для получения металлов со средней и малой активностью из их соединений (чаще всего оксидов), например меди, вольфрама, молибдена. Восстановление протекает при нагревании соответствующего оксида в токе газообразного водорода:

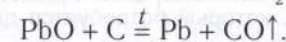
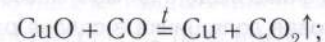


Восстановить до металла оксиды активных (Na, Ca, Al, Mg) металлов с помощью водорода невозможно.

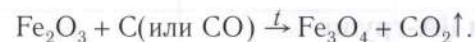
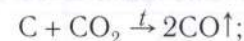
Восстановление металлами (металлотермия). Металлы используются в качестве восстановителей для получения других металлов из самых различных соединений. Метод получения металлов из их соединений с помощью алюминия называется *алюмотермией*. Например, алюминий используется в промышленности для получения кальция из его оксида, а металлический кальций используют для получения цезия:



При высокой температуре *углерод* и *оксид углерода(II)* являются сильными восстановителями:



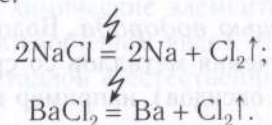
Свободный углерод (в виде кокса) и оксид углерода(II) служат восстановителями при промышленном производстве железа в доменном процессе. Для этого смесь железной руды (магнетита Fe_3O_4 , красного или бурого железняков Fe_2O_3) с коксом нагревают до высокой температуры. Протекающие при этом процессы можно выразить суммарно следующими схемами:



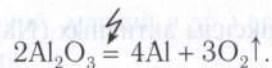
В результате в металле остается как примесь продукт его взаимодействия с углеродом — карбид железа Fe_3C .

Постоянный электрический ток является самым сильным восстановителем. С помощью электролиза в промышленных условиях получают многие активные металлы, например калий, натрий, кальций и др. Процесс в этом случае проводят

не в растворе (с водой образующийся металл активно реагирует), а в расплаве при повышенной температуре:



Весь производимый в мире в промышленных масштабах алюминий получают путем электролиза раствора оксида алюминия в расплавленном *криолите* Na_3AlF_6 . Протекающий при этом процесс упрощенно можно выразить суммарным уравнением:



В природе химические элементы металлы встречаются как в виде простых веществ (или в свободном виде), так и в виде соединений.

Для получения металлов в качестве восстановителей применяют водород, более активные металлы, углерод (в виде кокса), оксид углерода(II), постоянный электрический ток.

Вопросы и задания

1. Подберите восстановитель и составьте уравнения реакций получения соответствующих металлов из следующих соединений: NaCl , CuO , Fe_2O_3 , ZnO , CaO .
2. Необходимо приготовить сплав меди с цинком массой 1,8 т. Медь какой массы необходима для этого, если массовая доля цинка в сплаве равна 45 %?
- 3*. Рассчитайте массу кокса, который потребуется для полного восстановления оксида свинца(II) массой 20 т, если массовая доля углерода в коксе составляет 92 %.
- 4*. Водород какого объема (н. у.) потребуется для восстановления смеси оксидов железа(II) и железа(III) массой 12 кг с массовой долей оксида железа(III), равной 80 %?
5. По данным анализа массовая доля алюминия в составе руды, содержащей криолит, равна 10,8 %. Рассчитайте массовую долю криолита в руде.
6. Из руды массой 45 кг, в которой массовая доля магнетита составляет 56 %, было получено железо массой 15 кг. Рассчитайте практический выход железа в этом процессе.

§ 66. Металлы IA- и IIA-групп

Из металлов, расположенных в главных подгруппах периодической системы, наибольший интерес представляют элементы групп IA и IIA. Особая роль, которую играют соединения некоторых из этих элементов как в живой природе, так и в хозяйственной деятельности человека, заслуживает подробного рассмотрения химии этих элементов.

Группа IA

К *щелочным металлам* относятся химические элементы, расположенные в группе IA — *литий* Li, *натрий* Na, *калий* K, *рубидий* Rb, *цезий* Cs и *франций* Fr. В этой же группе расположен и водород. Вопрос о положении водорода в периодической системе и связанных с этим проблемах рассматривался ранее (см. § 42).

У последнего из щелочных металлов — франция — стабильных нуклидов нет, а у самого долгоживущего из них (^{223}Fr) период полураспада очень мал (не превышает 22 мин). По этой причине получить сколько-нибудь заметные количества франция и его соединений практически очень сложно, не говоря уже о применении как металлического франция, так и его соединений.

Из-за высокой химической активности щелочные металлы в природе встречаются только в виде соединений. По распространенности в земной коре резко выделяются натрий и калий (примерно 2,40—2,50 %), содержание остальных щелочных металлов не превышает 0,01 %.

На внешнем энергетическом уровне атомов щелочных металлов имеется единственный электрон: ns^1 . Для всех элементов группы IA характерна только степень окисления +1. Следствием столь простого строения внешнего энергетического слоя является чрезвычайная близость свойств всех представителей этой группы.

Простые вещества, образованные элементами группы IA, представляют собой серебристо-белые мягкие металлы. Наиболее твердым из них является литий, но и он легко режется ножом. В таблице 26 приведены физические свойства простых веществ. Все щелочные металлы относятся к легким и легкоплавким металлам. Плотность лития примерно в 2 раза ниже плотности воды, а температура плавления цезия меньше температуры человеческого тела.

Таблица 26. Физические свойства щелочных металлов

Металл	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³
Li	180	1336	0,53
Na	97,8	880	0,97
K	63,7	762	0,86
Rb	38,5	696	1,52
Cs	28,5	670	1,87

Группа IIA

В группу IIA входят шесть металлов: *бериллий* Be, *магний* Mg, *кальций* Ca, *стронций* Sr, *барий* Ba и *радий* Ra. Кальций, стронций и барий называют *ще-*

щелочноземельными металлами. Все изотопы радия радиоактивны, а самый долгоживущий из них — ^{226}Ra — имеет период полураспада, равный 1620 лет.

На внешнем энергетическом уровне у атомов этих элементов имеется два электрона: ns^2 . Во всех соединениях они всегда двухвалентны и проявляют единственную степень окисления +2.

Распространенность магния и кальция в земной коре составляет около 1,4—1,5 %. Содержание Be, Sr и Ba не превышает 0,01 %, а радиоактивный радий является продуктом распада урана и содержится в земной коре в очень малых количествах (около 10^{-12} %). Вследствие высокой химической активности все элементы группы IIA в природных условиях встречаются только в виде соединений.

Простые вещества, образованные элементами группы IIA, в компактном состоянии представляют собой типичные металлы с характерным металлическим блеском с различными оттенками (от серого до серебристого). Их физические свойства представлены в таблице 27. Температуры плавления этих металлов гораздо выше, чем у щелочных металлов, у бериллия она превышает 1000 °C, и он относится к тугоплавким металлам. Плотность всех металлов этой группы не превышает 5 г/см³, и поэтому все они относятся к легким.

Таблица 27. Физические свойства щелочноземельных металлов

Металл	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³
Be	1283	2470	1,86
Mg	650	1103	1,74
Ca	850	1490	1,54
Sr	770	1357	2,60
Ba	710	1634	3,50
Ra	960	1536	5,00

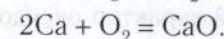
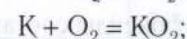
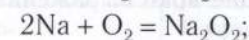
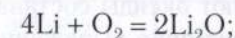
Химические свойства и получение простых веществ

Металлы, образованные элементами IA- и IIA-групп, обладают очень высокой химической активностью. Щелочные металлы на воздухе быстро покрываются слоем продуктов их взаимодействия с веществами, содержащимися в воздухе (O_2 , H_2O и др.).

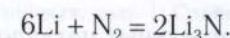
При комнатной температуре к кислороду устойчивы только бериллий и магний благодаря оксидной пленке на поверхности. При высокой температуре окисление бериллия и магния кислородом протекает очень интенсивно.

В зависимости от условий проведения реакции (давление кислорода, тем-

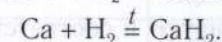
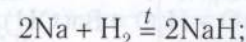
пературы) могут образовываться оксиды (Li , Be — Ra), пероксиды (Na , K) и надпероксиды (K — Cs):



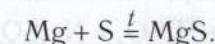
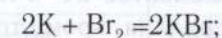
Литий и радий реагируют с азотом при комнатной температуре, остальные металлы при нагревании с образованием нитридов:



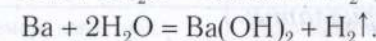
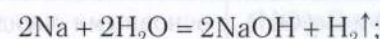
С водородом щелочные и щелочноземельные металлы образуют ионные гидриды:



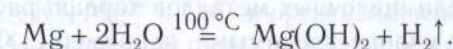
С галогенами, серой образуются соответствующие галогениды и сульфиды:



Щелочные и щелочноземельные металлы, радий бурно реагируют с водой при комнатной температуре с образованием гидроксидов и водорода:

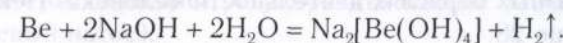


При комнатных условиях бериллий устойчив к воде. Порошкообразный магний медленно реагирует с кипящей водой:



Все металлы IA- и IIA-групп легко растворяются в растворах кислот (серной, хлороводородной, фосфорной и т. д.) с образованием соответствующих солей и водорода. Магний практически не растворим в HF из-за малой растворимости его фторида, а бериллий реагирует с HNO_3 только при нагревании. Остальные металлы активно взаимодействуют с азотной кислотой с образованием нитратов и продуктов восстановления азота (часто в виде NH_4NO_3).

Бериллий легко растворяется в водных растворах щелочей:

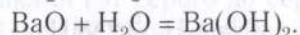
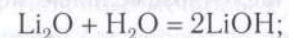


Оксиды, гидроксиды и соли

Элементы группы IA образуют оксиды состава Me_2O и соответствующие им гидроксиды $MeOH$, проявляющие ярко выраженные основные свойства, нарастающие по группе сверху вниз.

Элементы группы IIA образуют оксиды состава MeO , которым соответствуют гидроксиды $Me(OH)_2$. Основной характер оксидов и гидроксидов в этом случае также нарастает по группе сверху вниз, но изменяется от амфотерных свойств у BeO и $Be(OH)_2$ до основных — у RaO и $Ra(OH)_2$. Гидроксиды бериллия и магния нерастворимы в воде, а гидроксиды щелочноземельных металлов и радия являются щелочами.

Оксиды щелочных, щелочноземельных металлов и радия растворяются в воде, образуя гидроксиды:

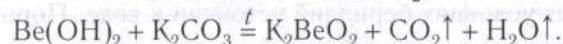
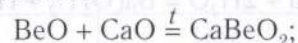


BeO и MgO с водой не реагируют и соответствующие гидроксиды получают по обменной реакции солей со щелочами.

Оксиды и гидроксиды всех элементов IA- и IIA-групп легко растворяются в кислотах, а оксид и гидроксид бериллия, кроме того, и в растворах щелочей:

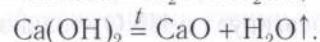
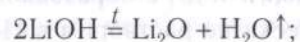


При сплавлении BeO и $Be(OH)_2$ с основными оксидами, основаниями и карбонатами образуются *бериллаты*:



Практически все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Некоторые соли являются малорастворимыми, например Li_2CO_3 , $KClO_4$.

При нагревании гидроксиды (кроме $NaOH$, KOH , $RbOH$ и $CsOH$) разлагаются на соответствующий основной оксид и воду:

Важнейшие соединения элементов групп IA и IIA и их применение

Многие соединения рассматриваемых элементов нашли широкое применение в самых разнообразных отраслях деятельности человека. Некоторые примеры приведены в таблице 28.

Таблица 28. Важнейшие соединения элементов IA- и IIA-групп и их применение

Соединение	Тривиальное название	Применение
NaCl	Поваренная соль	Получение натрия и его соединений, пищевая промышленность
KCl	Хлорид калия	Калийное удобрение
KNO ₃	Калийная селитра	Азотное и калийное удобрение
KCl · NaCl	Сильвинит	Получение KCl, калия и его соединений
MgSO ₄ · 7H ₂ O	Горькая, или английская, соль	Слабительное в медицине
NaNO ₃	Натриевая селитра	Азотное удобрение
NaOH	Каустическая сода	В промышленности
CaO	Негашеная известь	Строительство
Ca(OH) ₂	Гашеная известь	Строительство
NaHCO ₃	Питьевая сода	Пищевая промышленность, в быту
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	Кристаллическая сода	Производство стекла, стиральных порошков, в быту
BaSO ₄	Сульфат бария	Рентгеноконтрастное вещество в медицине
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Гипс	Строительство
CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	Алебастр	Строительство
CaCO ₃	Мел, мрамор, известняк	Производство извести, цемента, стекла, строительство

Биологическая роль соединений Na, K, Mg и Ca

На долю ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в организме человека приходится 99 % всех ионов металлов. Из соединений щелочных металлов важную роль для живых организмов, в том числе и человека, играют соединения натрия и калия. Ионы этих металлов участвуют в процессах передачи нервного импульса.

Для поддержания водного режима важно соотношение между ионами Na^+ и K^+ в организме. В организме человека концентрация ионов калия внутри клеток выше (0,12—0,15 моль/дм³), чем ионов натрия (0,01 моль/дм³). В межклеточном пространстве, наоборот, концентрация ионов натрия выше, чем ионов калия. Различная концентрация этих ионов внутри и снаружи клеток позволяет регулировать водные потоки через мембраны (калиево-натриевый насос).

В растениях калий способствует фотосинтезу и стимулирует процессы прорастания семян.

Для живых организмов не менее, чем соединения щелочных металлов, важны и соединения магния и кальция.

Магний входит в состав *хлорофилла* — пигмента зеленых растений, играющего важнейшую роль в процессе фотосинтеза. Ионы магния принимают также участие в регулировании активности некоторых ферментов и клеточных систем.

Соединения кальция составляют основу скелета всех позвоночных, зубов, скорлупы. Ионы кальция входят в состав некоторых белков и ферментативных систем, оказывающих влияние на свертываемость крови, осмотическое давление в клетках.

Концентрация ионов Ca^{2+} внутри клеток равна примерно 10^{-6} моль/дм³, а вне клеток — в 1000 раз выше, тогда как ионов магния внутри клеток больше, чем вне их. Поэтому ионы кальция активируют внеклеточные ферменты, а ионы магния — внутриклеточные.



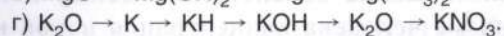
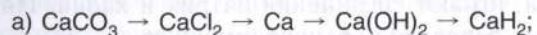
Химические элементы, расположенные в группе IA (Li, Na, K, Rb, Cs и Fr), называют щелочными металлами. Для всех элементов группы IA характерна единственная степень окисления +1, а соответствующие простые вещества обладают высокой химической активностью.

В группу IIA входят шесть металлов: Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra. Кальций, стронций и барий называют щелочноземельными металлами. Во всех соединениях эти элементы всегда двухвалентны и проявляют единственную степень окисления +2.

Вопросы и задания

1. Почему в природных условиях элементы групп IA и IIA не встречаются в виде простых веществ?

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Рассчитайте массу декагидрата карбоната натрия, необходимого для приготовления раствора массой 400 г с массовой долей карбоната натрия 8,5 %.

4*. Водород какого объема (н. у.) выделится при растворении в избытке соляной кислоты сплава магния с кальцием массой 18 г, в котором массовые доли металлов равны?

5*. Содержание калия в калийных удобрениях принято выражать в пересчете на массовую долю оксида калия. Например, если содержание калия в удобрении составляет 20 % в пересчете на K_2O , то это означает, что в 100 г удобрения содержится столько же калия, сколько и в 20 г K_2O . Рассчитайте содержание калия в пересчете на K_2O в удобрении, в котором массовая доля сильвинита составляет 90 %.

6. Смешали нитрат калия и нитрат натрия массой по 100 г. Рассчитайте массовую долю азота в полученной смеси.

§ 67. Алюминий

Важность **алюминия** для современного промышленного производства и повседневной жизни требуют отдельного рассмотрения его свойств. Тем более что в отличие от элементов IA- и IIA-групп, химия алюминия намного разнообразнее, хотя и значительно уступает химии металлов B-групп.

Алюминий как элемент и простое вещество

Электронное строение атома алюминия — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. В своих соединениях алюминий проявляет только одну степень окисления — +3.

В свободном состоянии алюминий представляет собой светлый блестящий металл, относительно мягкий, легкоплавкий ($t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$) и легкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$) с высокой тепло- и электропроводностью.

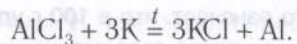
Алюминий — активный металл, однако при обычных условиях он устойчив в воздухе и сохраняет свой металлический блеск длительное время. Поверхность алюминия покрыта тонкой, невидимой глазом, прозрачной, но плотной пленкой оксида алюминия, которая препятствует его взаимодействию с компонентами атмосферы (парами воды и кислородом).

Нахождение в природе и получение

В земной коре алюминий встречается только в составе соединений, преимущественно с кремнием и кислородом — *алюмосиликатов*. Алюминий после кислорода и кремния занимает третье место по распространенности в земной коре, а среди металлов — первое.

В промышленных условиях алюминий получают из *бокситов*. При нагревании бокситов образуется оксид алюминия, температура плавления которого превышает 2000°C . Восстановить алюминий из оксида с помощью традиционных восстановителей практически невозможно, поэтому на практике его получают методом электролиза. Проводить процесс при такой высокой температуре технически очень сложно и экономически нецелесообразно. На практике вместо расплава оксида алюминия используют его раствор в криолите Na_3AlF_6 , который плавится при гораздо более низкой температуре.

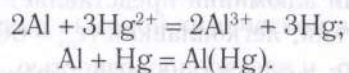
В лабораторных условиях небольшое количество алюминия можно получить путем восстановления хлорида алюминия калием при высокой температуре:



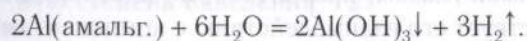
Химические свойства алюминия

Положение алюминия в ряду активности металлов свидетельствует о его высокой химической активности. Для ее наблюдения, например в реакциях с кислородом и водой, необходимо обеспечить надежный доступ реагентов к поверхности металла.

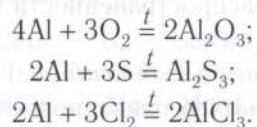
Сделать это путем простого механического воздействия на его поверхность чем-нибудь твердым невозможно, поскольку очень быстро оксидная пленка вновь образуется и реакция прекращается (поврежденные места «залечиваются»). Для этого можно использовать способность алюминия образовывать амальгаму — сплав с ртутью. Практически это можно сделать, погрузив алюминий на несколько секунд в подкисленный раствор соли ртути(II) (например, HgCl_2 или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). При этом протекает реакция замещения и получается металлическая ртуть, которая осаждается на поверхности алюминия и образует с ним амальгаму:



Если такой алюминий (он называется *амальгамированный алюминий*) поместить в воду, то он бурно реагирует с ней (рис. 109):



При высокой температуре алюминий энергично взаимодействует с *кислородом, серой, галогенами*. При этом образуются соответствующие бинарные соединения:

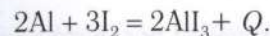


Интересно протекает реакция алюминия с *йодом*. Если смешать при комнатной температуре порошкообразные алюминий и йод, то видимых признаков реакции не наблюдается. Однако достаточно прибавить к реакционной смеси одну каплю воды,



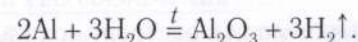
Рис. 109. Растворение амальгамированного алюминия в воде

как начинается бурная экзотермическая реакция (рис. 110):

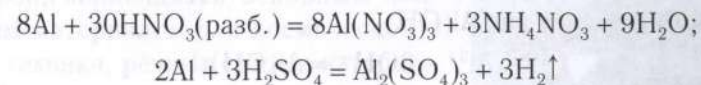


Выделяется так много теплоты, что содержащийся в смеси йод испаряется и образует густые темно-фиолетовые пары. Вода в этой реакции выполняет роль катализатора. Реакция между неорганическими веществами очень редко катализируется водой. Этот процесс является редким примером такой реакции.

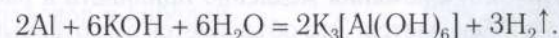
Если над нагретыми алюминиевыми стружками пропускать пары *воды*, то протекает реакция:



Алюминий легко растворяется в *разбавленных кислотах*:

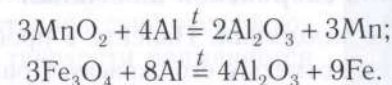


и в *избытке растворов щелочей* с образованием комплексных солей:



Концентрированные азотная и серная кислоты не взаимодействуют с алюминием, пассивируя его поверхность из-за образования плотной пленки оксида алюминия.

При высокой температуре алюминий взаимодействует с оксидами других металлов с образованием металла и оксида алюминия. В лабораторных условиях небольшие количества, например, марганца, железа и других металлов можно получить методом алюмотермии:

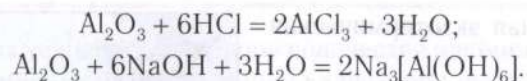


Оксид, гидроксид и соли алюминия

Алюминий образует оксид состава Al_2O_3 . Оксид алюминия обладает *амфотерными свойствами* — реагирует с растворами кислот и щелочей:

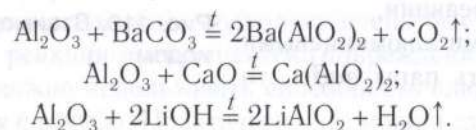


Рис. 110. Взаимодействие алюминия с йодом

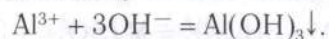


В действительности эти реакции можно практически провести только с оксидом, полученным при низкой температуре, например осторожным обезвоживанием гидроксида. Оксид алюминия, полученный при высокой температуре (например, при сгорании алюминия или прокаливании других соединений алюминия), очень инертен, и скорость его растворения чрезвычайно мала. Практически растворить такой оксид в растворах кислот и щелочей невозможно.

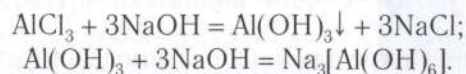
При сплавлении оксида алюминия с основаниями, основными оксидами и карбонатами образуются соответствующие *метаалюминаты*:



При добавлении раствора щелочи к раствору соли алюминия выпадает белый студенистый осадок, состав которого зависит от условий получения и может быть выражен формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Для простоты в уравнениях реакций мы будем записывать его формулу как $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Если при проведении этой реакции использовать обратный порядок сливания растворов — раствор соли алюминия медленно приливать к раствору щелочи, то образования осадка не наблюдается. Это объясняется амфотерными свойствами образующегося гидроксида — выпадающий вначале осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ легко растворяется в избытке щелочи с образованием хорошо растворимой комплексной соли:



Лабораторный опыт 12(*18)

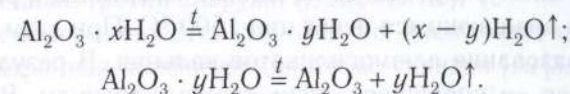
Амфотерные свойства гидроксида алюминия

Получение гидроксида алюминия. Налейте в пробирку раствор сульфата алюминия объемом 2—3 см³, отметьте его окраску. Прибавьте по каплям в пробирку разбавленный раствор гидроксида натрия (или гидроксида калия) до образования осадка.

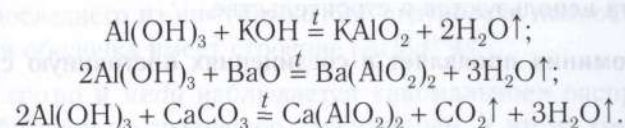
Изучение свойств. Разделите осадок на две части и добавьте к одной раствор серной кислоты, а к другой — щелочи до исчезновения осадка. Сделайте вывод о свойствах гидроксида алюминия.

Составьте уравнения протекающих химических реакций в молекулярном и ионном виде.

После получения гидроксид алюминия теряет часть воды (этот процесс называется «старением»), а при нагревании превращается в оксид:



Гидроксид алюминия при высокой температуре (сплавление) реагирует с *основаниями, основными оксидами и карбонатами*:



Применение алюминия и его соединений

Наибольшее применение находит алюминий в виде металла. Он используется для получения легких сплавов, являющихся основным конструкционным материалом для космической и авиационной техники, речных судов и катеров.

Алюминий обладает высокой электропроводностью, благодаря чему идет на производство электрических проводов и кабелей.

Из-за высокой теплопроводности алюминий и его сплавы применяют при производстве радиаторов для обогрева и отвода теплоты во многих устройствах и конструкциях.

Мелкодисперсный алюминиевый порошок (алюминиевая пудра) используется в качестве пигмента в красках.


Природный минерал *корунд*, представляющий собой чистый кристаллический оксид алюминия, из-за высокой твердости применяется в качестве абразивного материала, а синтетический оксид алюминия — в производстве керамики, устойчивой при очень высоких температурах. Природные монокристаллы оксида алюминия (это минералы *рубин*, *сапфир*) (рис. 111)



Рис. 111. Рубин (а) и сапфир (б)

являются драгоценными камнями и используются в производстве ювелирных украшений.

Очень важное значение имеет *каолинит* (основной компонент глины), огромные количества которого расходуются при производстве цемента. На первой стадии его получения шихту, состоящую из глины, известняка и ряда добавок, подвергают обжигу во вращающихся печах при 1500 °С. При этом протекают сложные процессы образования алюмосиликатов кальция. В результате образуется цементный *клинкер* — спекшиеся очень твердые гранулы. Вторая стадия получения цемента — измельчение клинкера и получение порошкообразного цемента, способного необратимо твердеть при смешивании с водой. Огромные количества цемента используются в строительстве.

 **Атом алюминия проявляет в соединениях постоянную степень окисления +3.**

Оксид и гидроксид алюминия обладают амфотерными свойствами и реагируют с кислотами и щелочами.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$;
- б) $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{KAlO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;
- в) $\text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

2. В раствор массой 300 г с массовой долей гидроксида натрия 18 % поместили алюминий массой 20 г. Водород какого объема (н. у.) выделится при этом?

3. Какое число атомов содержится в алюминиевом кубике с длиной ребра, равной 15 мм?

4. Массовая доля оксида алюминия в образце боксита составляет 35 %. Алюминий какой максимальной массы можно получить из такого боксита массой 100 кг, если выход его составляет 88 %?

5. Рассчитайте массовую долю сульфата алюминия в растворе, в котором на 1 ион алюминия приходится 20 молекул воды.

6. При полном сгорании алюминия массой 800 мг в кислороде выделилось 24,8 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции горения алюминия в кислороде.

§ 68. Металлы В-групп

У химических элементов В-групп валентными являются электроны как внешнего (*s*-электроны), так и предвнешнего (*d*-электроны) и даже третьего снаружи (*f*-электроны) энергетических уровней. Все элементы В-групп относятся к металлам.

Особенности электронного строения атомов металлов *d*-элементов

У атомов *s*- и *p*-элементов увеличение на единицу заряда ядра приводит к добавлению одного электрона на внешний энергетический уровень. В атомах элементов В-групп электроны добавляются не на внешний уровень, а на предвнешний (*d*-элементы) или даже третий снаружи (*f*-элементы).

Первым *d*-элементом является *скандий* Sc, расположенный в 4-м периоде, IIIB-группе. Электронная конфигурация атома скандия $[\text{Ar}]3d^14s^2$. Валентными в атоме скандия являются электроны предвнешнего ($3d^1$) и внешнего ($4s^2$) энергетических слоев. Следующие за скандием 9 химических элементов также относятся к *d*-элементам, в атомах которых происходит заполнение *3d*-подуровня ($3d^1-3d^{10}$). У последнего из них (*цинк*) *3d*-подуровень полностью завершен, и его электронная оболочка имеет строение $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$.

В атомах *хрома* и *меди* наблюдается «аномальное» распределение электронов по орбиталям по сравнению с ожидаемым. У атома хрома, следующего за ванадием, с конфигурацией $[\text{Ar}]3d^34s^2$ следовало бы ожидать конфигурацию $[\text{Ar}]3d^44s^2$. Однако такая конфигурация оказывается энергетически невыгодной, и электрон с *4s*-орбитали внешнего уровня переходит на *3d*-орбитали предвнешнего энергетического слоя, т. е. наблюдается явление, которое называют «перескок» электрона. Такой же эффект наблюдается в атоме меди — вместо ожидаемой конфигурации $[\text{Ar}]3d^94s^2$ формируется энергетически более выгодная $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

В отличие от *s*- и *p*-металлов для металлов В-групп характерен более широкий набор возможных степеней окисления (табл. 29) их атомов в соединениях.

Таблица 29. Электронные формулы и степени окисления некоторых металлов В-групп

Металл	Конфигурация электронной оболочки	Степени окисления
Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	+3
Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	+3, +4
V	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	+2, +3, +4, +5
Cr	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	+2, +3, +6
Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	+2, +3, +4, +6, +7
Fe	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	+2, +3, +6
Co	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	+2, +3
Ni	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	+2, +3
Cu	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	+1, +2
Zn	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	+2

Кисотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

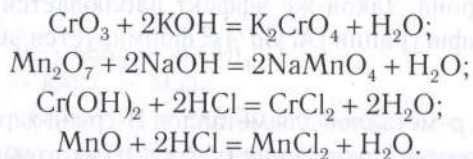
У химических элементов, проявляющих несколько степеней окисления, кислотно-основный характер оксидов и гидроксидов изменяется от основных (металл в низшей степени окисления) через амфотерные (металл в промежуточной степени окисления) до кислотных (металл в высшей степени окисления). Подтверждением этому служат многочисленные оксиды и гидроксиды марганца.

Усиление кислотных свойств

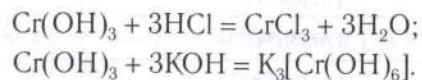
+2	+3	+4	+6	+7
MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄	H ₂ MnO ₄	HMnO ₄

Усиление основных свойств

Так, например, высшие оксиды и гидроксиды ванадия, хрома, марганца и железа проявляют кислотные свойства, а соединения этих же металлов в низшей степени окисления — основные:

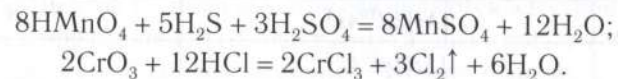


Оксиды и гидроксиды, содержащие атомы этих металлов в промежуточной степени окисления, проявляют выраженные в разной степени амфотерные свойства. Они сильнее выражены у соединений Cr(III) и менее — у соединений Fe(III) и Mn(III), Mn(IV):



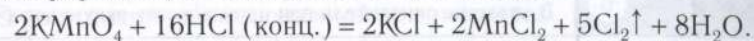
Окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов

Оксиды и гидроксиды, содержащие атомы элементов В-групп в максимальной степени окисления, проявляют сильные окислительные свойства. Например, CrO₃, HMnO₄ являются очень сильными окислителями:



Окислительные свойства соединений Mn(VII) выражены сильнее, чем соединений Cr(VI). Очень сильными окислителями являются соединения Co(III) и Ni(III).

Соединения, содержащие атомы хрома и марганца в высшей степени окисления (хромовая и марганцевая кислоты и их соли — *хроматы* и *перманганаты*), являются сильными окислителями. Например, перманганат калия окисляет концентрированную соляную кислоту до хлора:



В окислительно-восстановительных реакциях KMnO₄ (ион MnO₄⁻) может восстанавливаться до разных продуктов. В зависимости от pH среды продукт восстановления представляет собой ион Mn²⁺ (в кислой среде), осадок MnO₂ (в нейтральной или слабощелочной среде) или ион MnO₄²⁻ (в сильно щелочной среде).

*Лабораторный опыт 19

Восстановление соединений марганца(VII) в кислой, щелочной и нейтральной средах

В три пробирки налейте разбавленный раствор перманганата калия объемом 1—2 дм³. В первую пробирку добавьте 1—2 капли раствора серной кислоты, во вторую — столько же капель раствора гидроксида натрия. Тем самым вы создадите кислую и щелочную среду. В третьей пробирке среда остается нейтральной.

В каждую пробирку прибавьте раствор сульфита натрия до изменения окраски растворов.

Сделайте вывод об окислительных свойствах соединений Mn(VII) в разных средах. Запишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, составьте электронные балансы.

Важнейшие соединения металлов В-групп

Многие соединения элементов В-групп находят широкое применение. В таблице 30 приведены краткие сведения о таких соединениях и их свойствах.

Таблица 30. Важнейшие соединения металлов В-групп

Формула	Применение
CuSO ₄ · 5H ₂ O	Медный купорос — для борьбы с вредителями сельского хозяйства
KMnO ₄	Марганцовка — в медицине
MnO ₂	Пиролюзит — в химических источниках тока (марганцево-цинковые сухие элементы)

Продолжение

Формула	Применение
Fe_3O_4	В производстве магнитных лент, запоминающих устройств для компьютеров
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	<i>Хромово-калиевые квасцы</i> — дубильное вещество в кожевенной промышленности
NiOOH	В качестве окислителя при производстве аккумуляторов
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<i>Хромпик</i> — окислитель в химических лабораториях, для дубления кож
AgBr	Светочувствительное вещество в производстве фотоматериалов
TiO_2	Белый пигмент в производстве красок (титановые белила)
Cr_2O_3	Абразивное вещество в шлифовальных пастах, пигмент в производстве зеленых красок

✓ В отличие от *s*- и *p*-металлов для металлов **В-групп** характерен более широкий набор возможных степеней окисления их атомов в соединениях.

Кислотно-основный характер оксидов и гидроксидов изменяется от основных (металл в низшей степени окисления) до кислотных (металл в высшей степени окисления).

Оксиды и гидроксиды, содержащие атомы элементов **В-групп** в максимальной степени окисления, проявляют сильные окислительные свойства.

Вопросы и задания

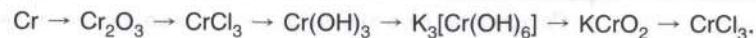
1. Запишите формулу электронной конфигурации ионов: Zn^{2+} , Cu^+ , Sc^{3+} .

2. Рассчитайте объем раствора гидроксида калия с молярной концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$, который необходим для полного осаждения гидроксида из раствора, содержащего хлорид марганца(II) массой 20 г.

3*. Массовая доля кислорода в одном из оксидов марганца равна 30,40 %. Установите эмпирическую формулу этого оксида.

4*. Рассчитайте максимальный объем (н. у.) сероводорода, который способен прореагировать с подкисленным серной кислотой раствором, содержащим перманганат калия массой 200 мг.

5. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Рассчитайте массовую долю кислорода в хромо-калиевых квасцах.

§ 69. Железо

Среди всех металлов железо имеет наиболее важное значение для человека и всей его хозяйственной деятельности. Вспомним хотя бы, что в состав самого важного вещества крови — *гемоглобина* — входят атомы железа, и их недостаток в организме часто не совместим с жизнью. О роли железа в повседневной жизни можно судить по огромному количеству изделий из него.

Химический элемент и простое вещество

В ядре атома железа содержится 26 протонов, атом имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^64s^2$. В соединениях железо проявляет степени окисления +2, +3 и +6. Соединения, содержащие атомы железа в степени окисления +6, являются сильными окислителями и используются редко.

Металлическое железо представляет собой блестящий серебристо-белый металл, тяжелый (плотность $7,87 \text{ г/см}^3$) и тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1535^\circ\text{C}$). Характерной особенностью является наличие ферромагнитных свойств у железа и некоторых сплавов на его основе. При температуре выше 769°C магнитные свойства железа исчезают, и оно становится парамагнитным.

Нахождение в природе и получение

По распространенности в земной коре железо занимает четвертое место (после O, Si, Al) и второе место среди металлов (после Al). Его массовая доля в земной коре составляет 4,65 %. В свободном виде (т. е. в виде металла) железо встречается в составе метеоритов. В земной коре железо находится в виде соединений.

Основными минералами железа являются *магнетит* (или *магнитный железняк*) Fe_3O_4 , *гематит* (или *красный железняк*) Fe_2O_3 , *лимонит* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *сидерит* FeCO_3 (рис. 112). Промышленное значение имеют только руды, в которых массовая доля железа превышает 16 %.

Промышленный процесс получения железа из руды, называемый *доменным процессом*, проводят в спе-

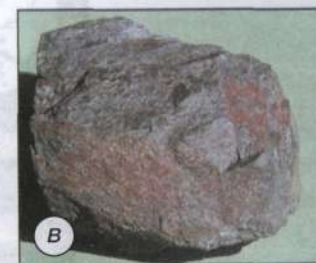
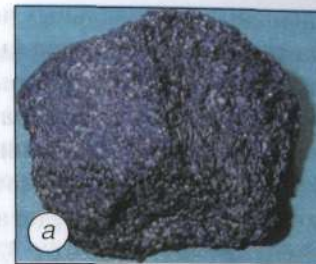
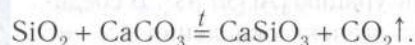


Рис. 112. Минералы железа: а — магнетит; б — лимонит; в — гематит; г — сидерит

циальных вертикальных печах (рис. 113). Доменная печь представляет собой внушительное сооружение высотой примерно 20—30 м с объемом до 5000 м³ и является аппаратом непрерывного действия. Сверху в печь подается шихта, в состав которой входят концентрат железной руды, кокс, флюсы (CaCO₃, MgCO₃). Снизу в печь вдувают обогащенный кислородом воздух. При высокой температуре (более 1500 °C) в печи протекают сложные гетерогенные процессы, в результате которых железо из руды последовательно восстанавливается до металлического:



Флюсы, взаимодействуя с примесями (соединения Si, P, S), превращаются в легкоплавкие шлаки, которые имеют низкую плотность, и поэтому всплывают на поверхность расплавленного железа:



Присутствующий в шихте кокс легко растворяется в расплавленном железе, и поэтому в доменном процессе получается *чугун* — сплав железа, в котором

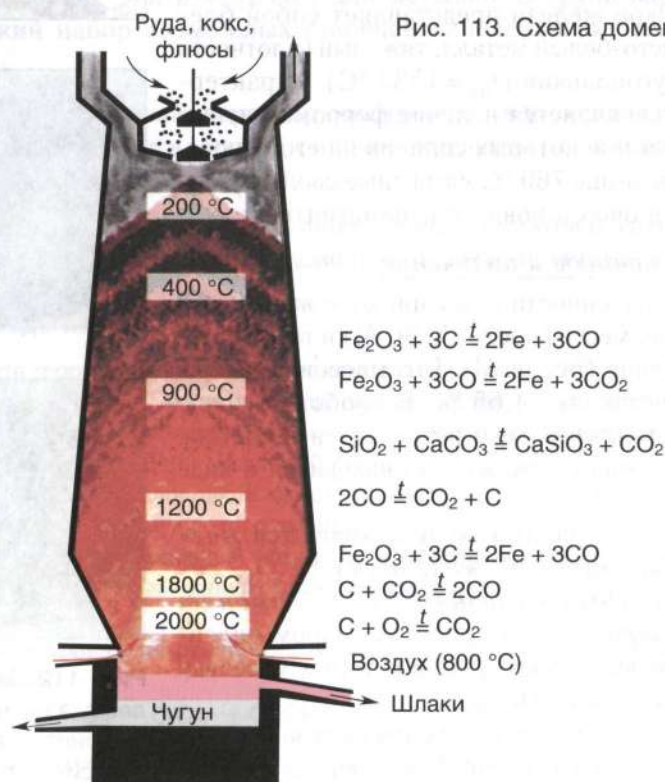
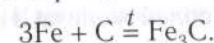


Рис. 113. Схема доменного процесса

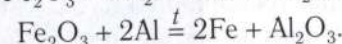
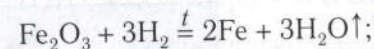
массовая доля углерода превышает 2 %. При высокой температуре железо реагирует с углеродом и образуется карбид железа (*цементит*):



Отрицательным свойством чугуна является его хрупкость: при ударах он ломается и растрескивается. Из чугуна нельзя изготавливать изделия, подвергающиеся ударным нагрузкам.

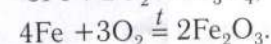
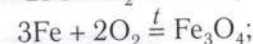
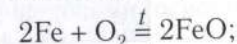
Основная масса производимого чугуна расходуется на производство *стали* — сплава железа, в котором массовая доля углерода не превышает 2 %. В процессе выплавки стали из чугуна удаляется избыточное количество углерода и других неметаллов (Si, P, S, N), присутствие которых отрицательно сказывается на ее свойствах. Это удаление осуществляется путем продувки кислорода через расплавленный чугун. При этом железо частично превращается в оксид FeO, который в этих условиях активно окисляет примеси, сам при этом восстанавливаясь до железа.

В лабораторных условиях небольшие количества железа легко получаются при восстановлении его оксидов водородом или алюминием:

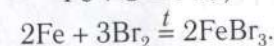
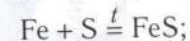


Химические свойства железа

Железо — металл с умеренной химической активностью. В сухом воздухе компактное железо устойчиво примерно до 200 °C. При дальнейшем нагревании в атмосфере, содержащей *кислород*, происходит окисление железа. Состав продуктов зависит от условий проведения реакции:

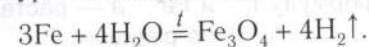


При нагревании железо реагирует с *серой, галогенами*:



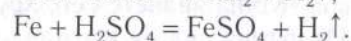
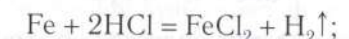
При комнатной температуре железо не реагирует с водой и растворами щелочей. Концентрированные растворы азотной и серной кислот пассивируют поверхность железа, и оно в них не растворяется.

При высокой температуре железо реагирует с *парами воды*:

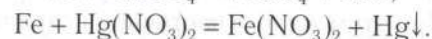
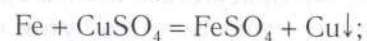


Этот процесс ранее широко использовался для получения водорода.

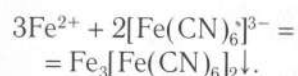
В разбавленных *соляной* и *серной кислотах* железо легко растворяется с образованием соответствующих солей железа(II):



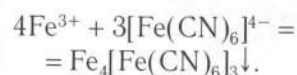
Металлическое железо вытесняет малоактивные *металлы* (Cu, Ag, Hg и др.) из растворов их солей. Железный гвоздь становится кирпично-красным (слой меди) при погружении в раствор сульфата меди(II) и серебристым (слой ртути) — при погружении в раствор нитрата ртути(II):



Для качественного обнаружения ионов железа Fe^{2+} в растворе можно использовать $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (это вещество имеет тривиальное название *красная кровяная соль*), с которыми ионы Fe^{2+} образуют синий осадок (рис. 114):



Для обнаружения ионов Fe^{3+} применяют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (это вещество имеет тривиальное название *желтая кровяная соль*), с которыми ионы Fe^{3+} образуют синий осадок (см. рис. 114):



Оксиды, гидроксиды и соли железа

У железа известны оксиды FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Первым двум соответствуют два *гидроксида*: почти белый $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и коричневый $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Последний гидроксид имеет нестехиометрический состав и правильнее было бы записывать его формулу в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

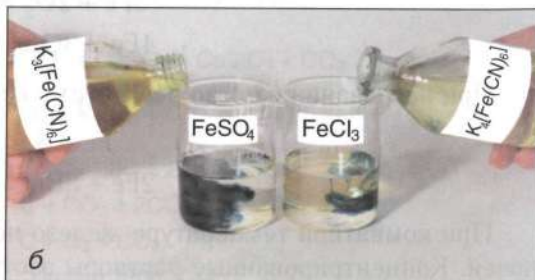
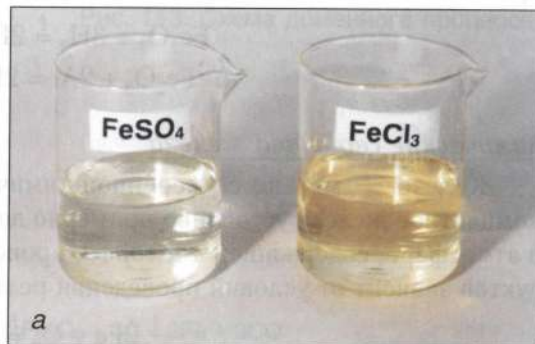
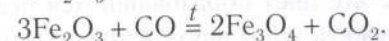
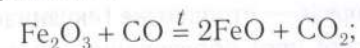


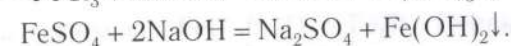
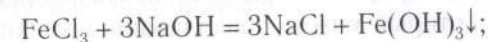
Рис. 114. Получение осадков с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} : а — растворы до реакции; б — после реакции

В оксиде железа(II,III) Fe_3O_4 (или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) один атом железа имеет степень окисления +2, а два других — +3.

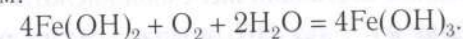
Оксиды получаются при окислении железа кислородом или восстановлении Fe_2O_3 при определенных условиях:



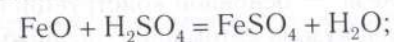
Гидроксиды образуются в виде осадков при сливании соответствующих солей с раствором щелочи:



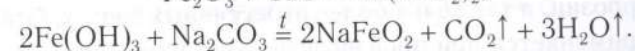
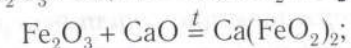
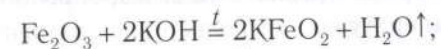
Получить практически чистый $\text{Fe}(\text{OH})_2$ очень сложно. При сливании растворов соли железа(II) и щелочи вместо белого $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется грязно-зеленый осадок, представляющий собой сложную смесь $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с продуктами его окисления кислородом:



Оксид и гидроксид железа(II) проявляют характерные *основные свойства* — не реагируют со щелочами, легко растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей:



У оксида и гидроксида железа(III) имеются слабо выраженные *амфотерные свойства*. В разбавленных растворах щелочей Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не растворяются, но при сплавлении с твердыми щелочами, основными оксидами или карбонатами образуют *ферриты*:



Лабораторный опыт 13(*20)

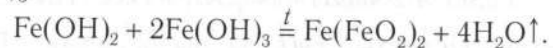
Обнаружение ионов железа Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворах

Задание 1. Налейте в две пробирки растворы хлорида железа(III) и сульфата железа(II) объемом примерно 1—2 см³, прибавьте к ним по несколько капель раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет выпавших осадков.

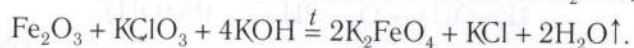
Составьте уравнения химических реакций обнаружения ионов железа в молекулярном и ионном виде.

***Задание 2.** Проведите качественные реакции на ионы железа в растворе с красной и желтой кровяными солями. В две пробирки налейте растворы солей железа: в первую — сульфата железа(II), во вторую — хлорида железа(III). В первую пробирку добавьте 2—3 капли раствора гексацианоферрата(III) калия (красной кровяной соли), а во вторую — столько же гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли). Отметьте цвет образовавшихся осадков. При помощи этих реакций вы смогли обнаружить ионы двух- и трехвалентного железа. Составьте уравнения химических реакций в молекулярном виде.

Оксид железа(II,III) Fe_3O_4 можно рассматривать как *феррит железа(II)* — $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$, получить который можно прокаливанием стехиометрической смеси $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



При сплавлении оксида или гидроксида железа(III) с сильными окислителями (например, KClO_3) в щелочной среде образуются соединения железа(VI) — соли не выделенной в свободном состоянии железной кислоты H_2FeO_4 — *ферраты*:



Применение железа и его соединений

Сплавы на основе железа — основной конструкционный материал. Широко используются чугун и сталь: кузова автомашин, подвижной состав и рельсы железнодорожного транспорта, железобетонные конструкции, станки, детали машин и механизмов и т. д.

Введение небольших количеств некоторых других металлов в сталь — ее *легирование* — позволяет получать материалы с уникальными свойствами. Так, например, добавка вольфрама придает стали жаропрочность и способность работать при высоких температурах, не подвергаясь химической коррозии. Вводя хром и никель, получают *нержавеющие стали* («нержавеюку»), устойчивые к атмосферной коррозии, а также и в более агрессивных средах. Сталь, легированная ванадием, применяется при производстве инструментов.

Оксид Fe_2O_3 используется как пигмент в производстве красок (*охра*).

Роль соединений железа в живой природе

Железо относится к жизненноважным или незаменимым элементам. Массовая доля железа в животных организмах составляет около 0,01 %. В организме человека содержится около 5 г железа, главным образом в составе *гемоглобина* крови. Атом железа входит в состав гемоглобина, играющего роль переносчика кислорода из легких в ткани. Окислительно-восстановительные процессы в ор-

ганизме человека и животных являются главным источником энергии. Перенос электронов в этом процессе осуществляется с помощью железосодержащих ферментов — *цитохромов*. Атомы железа входят в состав фермента *каталазы*, ускоряющего разложение пероксида водорода. Другой железосодержащий фермент — *пероксидаза* — ускоряет реакции окисления органических веществ пероксидом водорода.

Суточная потребность человека в железе составляет около 0,015 г. Недостаток железа в организме приводит к болезни крови — *анемии*. Много железа содержится в сливовом соке, кураге, изюме, семечках тыквы и подсолнуха, черном хлебе, отрубях, муке грубого помола.



Железо образует оксиды FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Первым двум соответствуют два гидроксида: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Оксид и гидроксид железа(II) проявляют характерные основные свойства: не реагируют со щелочами, легко растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей.

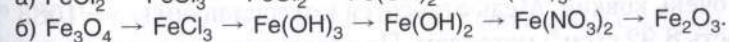
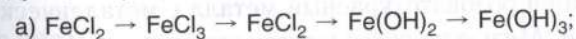
У оксида и гидроксида железа(III) имеются слабо выраженные амфотерные свойства.

Вопросы и задания

1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения химических реакций, с помощью которых можно получить $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из соответствующих этим гидроксидам оксидов.

2. Для приготовления раствора сульфата железа в лаборатории часто используют железный купорос — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Железный купорос какой массы необходим для приготовления раствора массой 4,0 кг с массовой долей сульфата железа(II), равной 0,66 %?

3. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4*. Рассчитайте массу железной руды с массовой долей магнитного железняка 45 %, которая необходима для выплавки чугуна массой 10 т с массовой долей углерода 4,6 %. Практический выход железа составляет 80 % от теоретически возможного.

5. Приняв, что массовая доля углерода в чугуне равна 2,5 %, рассчитайте химическое количество цементита, который содержится в чугуне массой 20,0 т.

6*. Смесь, состоящую из алюминиевой пудры массой 10 г и оксида железа(II,III) массой 10 г, подожгли. Рассчитайте массу образовавшегося железа.

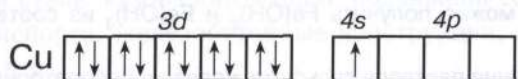
§ 70. Медь

Именно медь стала первым металлом, который древний человек научился использовать вместо камня. На смену «каменному веку» пришел «век медный». С тех давних времен и до наших дней медь неразрывно сопровождает человечество во многих его начинаниях. Медь внесла заметный вклад в развитие материальной культуры, но еще более важную роль суждено было сыграть сплаву меди с оловом — *бронзе*. Этот замечательный сплав обладает целым рядом преимуществ перед чистой медью: большей твердостью и прочностью, упругостью, меньше подвержен коррозии. Вслед за недолгой эпохой меди — *медным веком* — на нашей планете воцарился *бронзовый век*.

Прогресс современной микроэлектроники и достижения электротехники были бы немыслимы без проводников, изготавливаемых из меди. До настоящего времени во многих странах сплавы, содержащие медь, используются для производства монет — не это ли признание ее огромной роли в современном мире.

Химический элемент и простое вещество

Атомный номер меди 29, поэтому заряд ядра ее атома равен 29+, и в атоме содержится 29 электронов. Особенностью строения ее электронной оболочки является «перескок» электрона с 4s- на 3d-подуровень, и поэтому атом меди в невозбужденном электронном состоянии вместо ожидаемой [Ar]3d⁹4s² имеет конфигурацию [Ar]3d¹⁰4s¹:



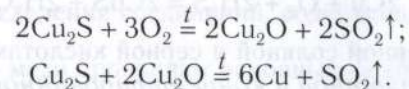
Атомы меди в соединениях находятся преимущественно в степенях окисления +1 и +2.

В отличие от большинства металлов, имеющих серебристый цвет, металлическая медь представляет собой розовато-красный металл с металлическим блеском, мягкий и очень ковкий. Медь относится к тугоплавким ($t_{\text{пл}} = 1083^\circ\text{C}$) и тяжелым (плотность 8,92 г/см³) металлам. По электропроводности медь уступает только серебру.

Нахождение в природе и получение

В земной коре медь встречается в основном в виде соединений. Очень редко можно встретить самородную медь в чистом виде и в виде сплавов с другими металлами (в основном благородными). Основными природными минералами меди являются *халькопирит* CuFeS₂, *малахит* CuCO₃ · Cu(OH)₂, *медный блеск* Cu₂S и др.

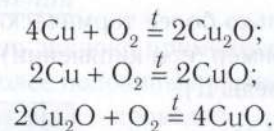
Основное количество меди получают из ее сульфидных руд. При этом протекают сложные гетерогенные процессы, в результате которых получается *черновая медь* (с массовой долей меди 98—99 %):



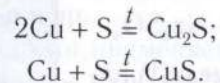
Черновую медь подвергают дальнейшей очистке — *рафинированию* — с помощью электрического тока. Полученная таким образом электролитическая медь имеет чистоту более 99,9 % и используется в основном в электротехнической промышленности.

Химические свойства меди

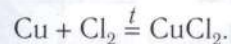
Химическая активность меди невелика. В чистом сухом воздухе медь почти не окисляется и долго сохраняет свой металлический блеск. При нагревании в атмосфере, содержащей *кислород*, образуются оксиды меди. Состав продуктов зависит от условий проведения реакции — температуры, давления кислорода, состояния меди (порошок, компактный металл):



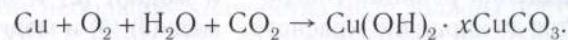
При нагревании с порошком *серы* образуются черные сульфиды меди (в зависимости от соотношения компонентов):



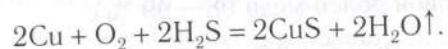
Медь активно реагирует с *хлором*. Если в сосуд с хлором всыпать подогретую медь в виде мелкого порошка, то она красиво сгорает с образованием желто-зеленого дыма, состоящего из частиц твердого продукта реакции:



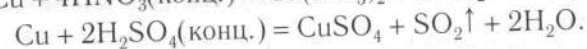
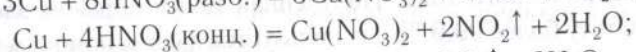
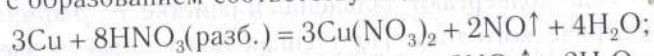
Во влажном воздухе в присутствии углекислого газа медь покрывается зеленоватой пленкой основных солей — *патиной*, представляющей собой основной карбонат меди(II), имеющий переменный состав:



Медь очень быстро теряет блеск и темнеет в атмосфере, содержащей даже небольшие количества *сероводорода*, вследствие образования черного сульфида меди(II):



С водой, разбавленной соляной и серной кислотами, растворами щелочей, медь не реагирует. В *азотной и концентрированной серной кислотах* медь растворяется с образованием соответствующих солей:

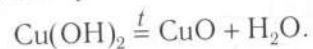


Оксиды, гидроксиды и соли меди

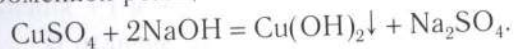
Медь образует два оксида: черный CuO и кирпично-красный Cu_2O , которым соответствуют два гидроксида: голубой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и желтый CuOH (рис. 115). Последний гидроксид очень неустойчив и быстро самопроизвольно разлагается в момент получения с образованием оксида меди(I):



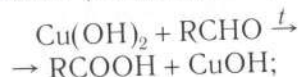
Гидроксид меди(II) несколько более термически устойчив, чем CuOH , но при небольшом нагревании (например, при кипячении) также легко разлагается с образованием черного оксида меди(II):



Получить гидроксид меди(II) можно по обменной реакции:



Образование гидроксида меди(I) наблюдается при нагревании свежеприготовленного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с органическими восстановителями (альдегидами RCHO):



Голубой гидроксид меди(II) восстанавливается до желтого CuOH , который в условиях проведения реакции (нагревание) разлагается до кирпично-красного

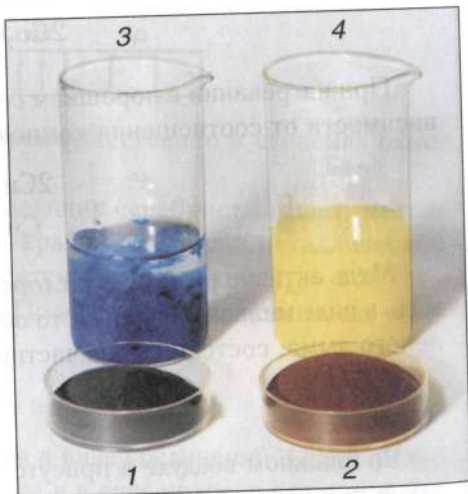
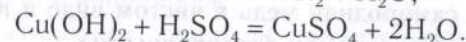
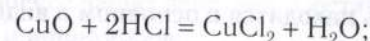


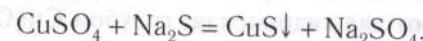
Рис. 115. Твердые оксиды меди(II) (1) и меди(I) (2) и осадки гидроксидов меди(II) (3) и меди(I) (4)

оксида меди(I). Цветовые переходы могут быть несколько смазаны из-за наложения цветов исходных веществ и продуктов реакции (голубой, желтый и красный). Эта реакция используется в органической химии для качественного и количественного определения соединений, содержащих альдегидную группу.

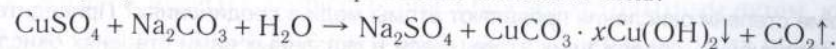
Оксиды и гидроксиды меди проявляют основной характер. Оксид и гидроксид меди(II) не реагируют с растворами щелочей, но легко растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей:



Нерастворимые в воде соли меди(II) можно легко получить по обменным реакциям:



При попытке получить таким образом карбонат меди на практике вследствие гидролиза образуется нестехиометрическая основная соль:



Применение меди и ее соединений

Медь и изделия из нее очень широко применяются в промышленности и повседневной жизни человека. Более половины получаемой меди идет на изготовление электротехнической продукции — проводов, кабелей и т. д. Благодаря очень высокой теплопроводности медь используется для производства эффективных теплообменных устройств.

Примерно треть производимой меди служит для получения сплавов на ее основе: *бронзы, латуни, мельхиора* и др.

Из солей меди наиболее широко применяется пентагидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, имеющий тривиальное название *медный купорос*: в промышленности при приготовлении растворов для электролитического меднения, получении других солей меди, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений.

Роль соединений меди в живой природе

В больших количествах растворимые соединения меди очень токсичны для человека и животных. В 1 дм³ питьевой воды не должно содержаться более 0,0005 г меди.

Вместе с тем медь играет важную роль в жизни многих живых организмов — атомы меди входят в состав более 30 ферментов и белков (*оксигеназы, гидроксилазы* и др.). Поэтому небольшие количества меди должны поступать с водой или пищей. В организме человека массой 70 кг содержится примерно 70 мг меди. Счи-

тается, что потребность взрослого человека в меди составляет 2—3 мг в сутки.

При дефиците меди нарушается обмен железом между плазмой крови и эритроцитами. Соединения меди важны при лечении анемии.

В крови ракообразных и головоногих медь входит в состав дыхательного пигмента *гемоцианина* и играет ту же роль, что и железо в составе гемоглобина. Соединяясь с кислородом, гемоцианин синеет (поэтому у улиток «голубая кровь»), а отдавая кислород тканям, — обесцвечивается.



В земной коре медь находится в основном в виде соединений. Очень редко встречается самородная медь в чистом виде и в виде сплавов с другими металлами (в основном благородными).

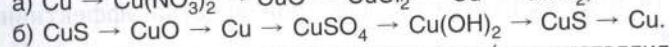
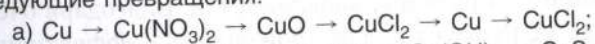
Медь образует два оксида: черный CuO и кирпично-красный Cu_2O , которым соответствуют два гидроксида: голубой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и желтый CuOH .

Вопросы и задания

1. Какие степени окисления проявляют атомы меди в соединениях? Приведите по три примера соединений, содержащих атомы меди в указанных вами степенях окисления.

2*. Суточная потребность взрослого человека в меди составляет примерно 0,05 мг на 1 кг массы тела. Рассчитайте объем раствора сульфата меди(II) с молярной концентрацией 4,80 ммоль/дм³, который содержит суточную дозу меди для человека массой 60 кг.

3. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. Медь образует с золотом соединение (интерметаллид), в котором массовая доля золота равна 50,8 %. Установите эмпирическую формулу этого интерметаллида.

5*. Легко растирающийся в порошок сплав Дебарда содержит 50 % меди, 45 % алюминия и 5 % цинка по массе. В какой массе сплава Дебарда содержится $1 \cdot 10^{22}$ атомов всех металлов?

6*. Массовая доля кислорода в кристаллогидрате нитрата меди(II) равна 58,70 %. Какое число молекул воды приходится на 100 формульных единиц нитрата меди(II) в этом кристаллогидрате? Запишите эмпирическую формулу этого кристаллогидрата.

Практическая работа 4 (*9)

Решение экспериментальных задач по теме «Металлы»

Вариант 1

Задача 1. В выданных вам пробирках находятся растворы солей: хлорида железа(III), хлорида кальция, хлорида магния. Определите опытным путем, какое вещество в каждой пробирке. Для распознавания выданных веществ проведите ка-

чественные реакции на содержащиеся в растворах катионы металлов. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Задача 2. Из кусочка медной проволоки сделайте маленькую спираль и закрепите ее в держателе. Прокалите спираль на пламени спиртовки и отметьте произошедшие изменения. Составьте уравнение химической реакции, укажите окислитель и восстановитель. Затем внесите спираль в соляную кислоту (или раствор серной кислоты). Укажите признаки химической реакции. Объясните изменения, которые произошли в процессе ваших действий. Составьте уравнение химической реакции в молекулярном и ионном виде.

Задача 3. Исходя из хлорида алюминия, получите гидроксид алюминия и докажите его амфотерность. Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде, сделайте вывод.

Вариант 2

Задача 1. В выданных вам пробирках находятся растворы солей: сульфата железа(II), сульфата меди(II), хлорида бария. Определите опытным путем, какое вещество в каждой пробирке. Для распознавания выданных веществ проведите качественные реакции на содержащиеся в растворах катионы металлов. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Задача 2. В две пробирки поместите по грануле цинка примерно одинакового размера и прилейте к ним разбавленную серную кислоту объемом 1—2 см³. В одну из пробирок добавьте 2—3 капли раствора сульфата меди(II). Объясните наблюдаемые признаки реакции. Составьте уравнение химической реакции, укажите окислитель и восстановитель.

Задача 3. Исходя из хлорида цинка, получите гидроксид цинка и докажите его амфотерность. Составьте уравнения химических реакций в молекулярном и ионном виде, сделайте вывод.

ГЛАВА X

Обобщение знаний по курсу неорганической химии

* § 71. Важнейшие химические понятия и законы

Любая наука характеризуется прежде всего тремя составляющими, которые позволяют считать ее самостоятельной областью знания: основным *объектом изучения*, *собственными методами исследования* и *своим языком*, с помощью которого описываются объекты и результаты исследований.

! **Химия — наука о веществах и их превращениях.**

Таким образом, **предметом** (или **объектом**) химии является изучение химических веществ и их превращений, а также создание нужных человеку веществ с заданными свойствами.

Метод — в самом общем смысле слова это путь познания окружающего мира и способы действий в решении конкретных научных и практических задач. Химия, как и каждая наука, имеет свои собственные методы: определение состава, строения, свойств веществ. В то же время она использует и общие методы, присущие всем наукам: наблюдение, эксперимент, анализ, синтез.

Научный язык современной химии включает в себя *химическую символику*, *номенклатуру* и *терминологию* (рис. 116).

Основные положения химической символики и номенклатуры вам уже хорошо известны, поэтому сейчас мы поговорим о третьей составляющей химического языка — терминологии. Конечно, основные понятия, термины, формулировки



Рис. 116. Структура химического языка

законов и теоретических положений химии рассматривались на ваших занятиях. Вы не могли не заметить, что многие понятия и термины изучались неоднократно, при этом они получали новое, более научное объяснение и, естественно, более точную и строгую формулировку.

Рассмотрим основные, наиболее общие химические понятия и законы, которые используются во всех разделах химии и, следовательно, являются ее научным фундаментом.

Химическое вещество

В физическом смысле *вещество* — это вид материи, т. е. материальное образование, состоящее из частиц, обладающих массой покоя. Разные уровни организации вещества показаны на рисунке 117.

Химическая форма организации вещества возникает на атомном уровне.

Атом — электронейтральная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Ионы — одноатомные или многоатомные частицы, имеющие электрический заряд.

И атом, и образующиеся из него одноатомные ионы, содержащие одинаковое ядро, называются **атомными частицами**. Поэтому можно дать более точное определение понятия *химический элемент*.

! **Химический элемент — это вид атомных частиц (атомов или ионов) с одинаковым положительным зарядом ядра.**

Атомные частицы, за редким исключением, не могут существовать долго в свободном состоянии, поскольку это энергетически не выгодно. Они стремятся достичь



Рис. 117. Уровни организации вещества

более устойчивого состояния, соединяясь между собой или с другими атомными частицами при помощи сил химической связи в более сложные образования — молекулы или кристаллы. Такой процесс всегда сопровождается *выделением энергии*.

Молекулой мы можем назвать *нейтральную группу атомов, способную к самостоятельному существованию*. Такая группа может состоять из двух и большего числа атомов. Она проявляет определенные *химические свойства*, т. е. способность вступать в химические реакции.

Отдельные молекулы не имеют большинства *физических свойств*, присущих химическому веществу: цвета, плотности, температуры плавления и кипения, электро- и теплопроводности и др. Такие свойства возникают только при объединении молекул в более сложные группы (агрегаты) за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Точно так же и атомные частицы, соединяясь между собой, образуют сложные агрегаты, обладающие определенными физическими и химическими свойствами. Такие объединения частиц называются *химическими веществами*.

Химическое вещество — это устойчивая система частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными физическими и химическими свойствами.

Каждое химическое вещество характеризуется тремя составляющими: *составом, строением и свойствами*. Проявление определенных физических и химических свойств у одного вещества определяется его составом и строением.

Все вещества можно разделить по **составу** на два вида: **простые** — образованные атомами одного химического элемента, и **сложные** — образованные атомами разных химических элементов.

Одной из важнейших характеристик химического вещества является **строение**, т. е. порядок соединения в системе образующих его частиц. Сочетание одинаковых молекул приводит к образованию веществ *молекулярного строения*. Слабые межмолекулярные силы между отдельными молекулами обуславливают и сравнительно низкие температуры плавления и кипения таких веществ. Поэтому среди веществ с молекулярным строением при обычных условиях много жидкостей и газов. Молекулярное строение характерно для органических веществ и некоторых неорганических веществ.

Вещества, в кристаллах которых нет молекул, называются *немолекулярными*. Такие вещества образованы из огромного числа атомных частиц, связанных между собой силами химических связей. В зависимости от вида частиц и типа химической связи между ними различают *ковалентные (атомные), ионные и металлические кристаллы*.

На рисунке 118 приведены формы существования простых и сложных веществ молекулярного и немолекулярного строения при нормальных условиях.

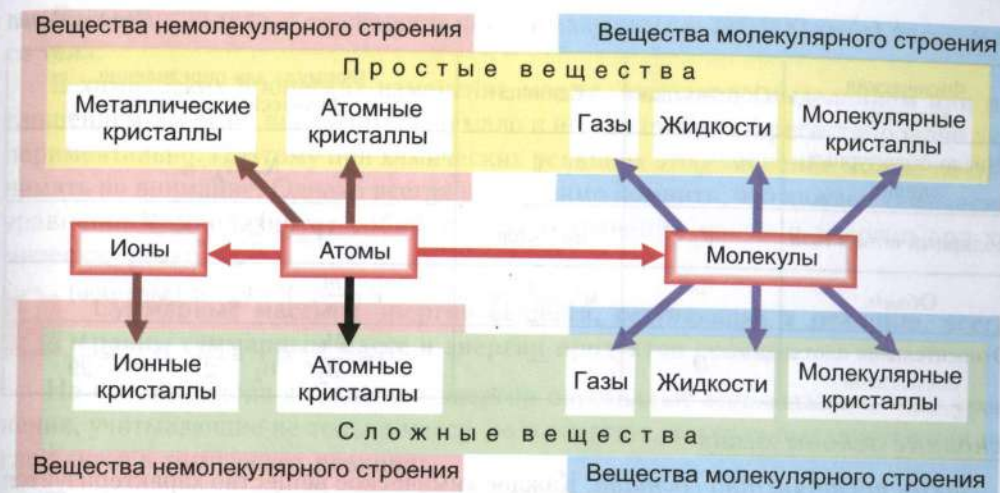


Рис. 118. Формы существования простых и сложных веществ

Элементарной структурной единицей веществ молекулярного строения является *молекула*, а веществ немолекулярного строения — *формульная единица*.

Количественные характеристики веществ

Взаимосвязь между основными физическими величинами, с помощью которых характеризуются химические вещества, приведена в таблице 31.

Таблица 31. Взаимосвязь между основными физическими величинами, характеризующими вещество


Физическая величина	Обозначение	Единица	Формула для определения физической величины
Молярная масса	M	кг/моль, г/моль	$M = \frac{m}{n}$; $M = 2D_{H_2}$ (для газов)
Масса вещества	m	кг, г	$m = M \cdot n$; $m = V \cdot \rho$
Плотность	ρ	кг/дм ³ , г/см ³	$\rho = \frac{m}{V}$; $\rho = \frac{M}{V_m}$ (для газов)
Химическое количество вещества	n	моль	$n = \frac{m}{M}$; $n = \frac{N}{N_A}$; $n = \frac{V}{V_m}$ (для газов)
Постоянная Авогадро	N_A	моль ⁻¹	$N_A = \frac{N}{n}$

Продолжение


Физическая величина	Обозначение	Единица	Формула для определения физической величины
Число структурных единиц	N	1	$N = N_A \cdot n$
Молярный объем газа	V_m	дм ³ /моль	$V_m = \frac{V}{n}; V_m = \frac{M}{\rho}$
Объем	V	м ³ , дм ³ , см ³	$V = \frac{m}{\rho}; V = V_m \cdot n$ (для газов)
Относительная плотность газов	D	—	$D = \frac{M_1}{M_2}; D_{H_2} = \frac{M}{2}; D_{возд} = \frac{M}{29}$

Основные законы химии

Закон постоянства состава. Каждое химическое вещество характеризуется качественным и количественным составом. Вещества немолекулярного строения, в отличие от молекулярных веществ, не имеют строго постоянного состава. В условиях реальных процессов получения в кристаллических решетках таких веществ могут возникать *дефекты*, т. е. отклонения от идеального расположения атомов и от строгих стехиометрических соотношений между атомами элементов, входящих в состав данного вещества. Поэтому современная формулировка закона постоянства состава следующая.

 **Всякое чистое вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав.**

Законы сохранения массы и энергии. Вам давно уже хорошо знаком закон сохранения массы веществ, основанный на принципе химической неделимости атомов в процессе химических реакций.

 **Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.**

На основе закона сохранения массы веществ составляются уравнения химических реакций и проводятся различные вычисления.

В то же время закон сохранения массы является частным случаем *общего закона природы — закона сохранения энергии*, который утверждает, что *энергия не создается и не уничтожается, но может превращаться из одной формы в другую*.

Взаимосвязь массы и энергии была доказана А. Эйнштейном в начале XX в.:

$$E = mc^2, \text{ или } \Delta E = \Delta mc^2,$$

где E — энергия тела, c — скорость света в вакууме ($c = 300\,000$ км/с), m — масса тела.

В химических процессах изменение массы, вызванное выделением или поглощением энергии, исключительно мало и не может быть зарегистрировано экспериментально. Поэтому при химических реакциях это изменение можно не принимать во внимание. Однако всегда необходимо помнить, что каждое химическое уравнение символизирует собой законы сохранения массы и энергии при химических реакциях.



Суммарные массы и энергия веществ, вступающих в реакцию, всегда равны суммарной массе и энергии продуктов реакции.

На основе закона сохранения энергии составляют *термохимические* уравнения, учитывающие не только массу, но и энергию, которая выделяется или поглощается в химических реакциях.



Атомы и ионы, содержащие одно ядро, называются атомными частицами.

Атомные частицы соединяются между собой в молекулы или кристаллы.

Устойчивая система молекул или атомных частиц, обладающая определенными физическими и химическими свойствами, называется химическим веществом.

Каждое химическое вещество характеризуется составом, строением и свойствами.

Закон постоянства состава справедлив только в случае молекулярных веществ.

Закон сохранения массы веществ является частным случаем общего закона природы — закона сохранения энергии.

Вопросы и задания

1. Белый фосфор при слабом нагревании на воздухе легко загорается. Температура плавления этого вещества 44,2 °С. Какие предположения о строении вещества можно сделать на основании этих данных?

2. В одном из оксидов углерода массовое соотношение углерода и кислорода составляет 3 : 4, а в другом — 3 : 8. Определите формулы этих оксидов, приведите их названия и изобразите электронные формулы.

3. Определите число и химическое количество молекул в стакане воды объемом 200 см³. Объясните различие между терминами: «число» и «количество». Каков молярный объем воды при нормальных условиях?

4. На основании данных таблицы 40 рассчитайте все количественные характеристики (н. у.): а) метана CH₄ объемом 33,6 дм³; б) углекислого газа CO₂ массой 220 г.

5. Составьте термохимическое уравнение разложения аммиака, если известно, что разложению подвергся аммиак массой 68 г и при этом поглотилось 184 кДж теплоты.

6. Приведите конкретные примеры, соответствующие формам существования простых и сложных веществ молекулярного и немолекулярного строения, указанных на рисунке 118.

*§ 72. Периодичность изменения свойств простых и сложных веществ

Периодический закон Д. И. Менделеева является одним из наиболее фундаментальных и общих законов природы. Его открытие ознаменовало начало новой эпохи в развитии химии — ее современного этапа. Периодический закон позволил обобщить разрозненные факты о химических элементах, раскрыть глубокую внутреннюю связь между ними и тем самым объединить в единую систему. Вся живая и неживая природа состоит из атомов самых различных химических элементов. Следовательно, периодический закон — это не только основной закон химии, но и основной закон природы. Его открытие оказало огромное влияние на развитие химии, физики, геологии, других естественных наук и не утратило своего значения до сих пор.

Периодичность изменения свойств атомов химических элементов

Большую роль сыграл периодический закон в развитии теории строения атома. Выявленная с его помощью глубокая внутренняя связь между элементами позволила сделать вывод о том, что все атомы построены принципиально одинаково. Поэтому создание моделей атомов стало возможным только после открытия периодического закона. В свою очередь, знание строения атома позволило глубже понять суть этого закона, объяснить причину периодичности в изменении свойств атомов химических элементов, простых веществ и соединений.

Графическим изображением периодического закона является таблица периодической системы, в которой химические элементы располагаются в порядке возрастания их **атомного (порядкового)** номера. По мере возрастания атомного номера происходит постепенная «застройка» электронной структуры атомов элементов. Химические свойства атомов и их соединений определяются, главным образом, строением внешних электронных оболочек. В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре типа элементов: *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Элементы с одинаковой электронной конфигурацией внешних электронных слоев находятся в одной группе (см. табл. 7), а их простые вещества обладают сходными химическими свойствами.

По мере роста атомного номера элемента периодически повторяются электронные конфигурации внешних энергетических уровней. Этим и объясняется периодический характер изменения свойств атомов в ряду химических элементов. В главе III мы уже рассмотрели закономерности изменения атомных характе-

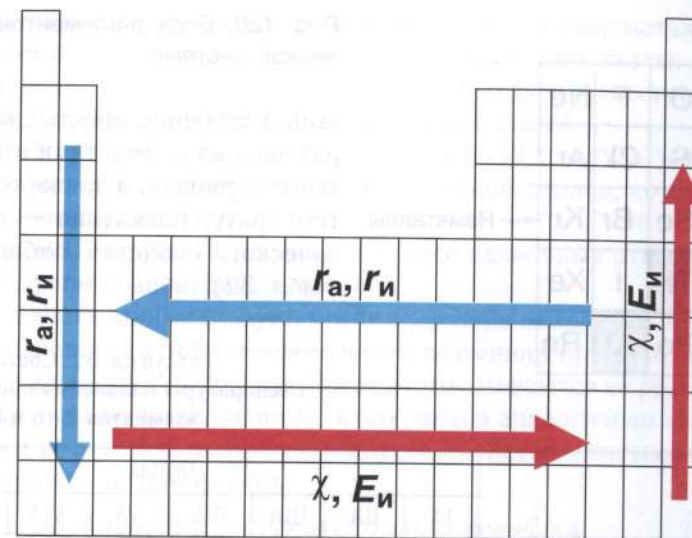


Рис. 119. Закономерности изменения атомных характеристик элементов по группам и периодам

ристик элементов первых трех периодов по группам и периодам: атомных (r_a) и ионных (r_n) радиусов, энергии ионизации (E_i), электроотрицательности (χ), степени окисления. Обобщим известные нам факты в виде схемы (рис. 119).

Анализируя характер изменения атомных характеристик, можно выявить две основные закономерности:

1) в периоде **слева направо** ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства элементов;

2) в группе с ростом атомного номера, т. е. **сверху вниз**, усиливаются металлические и ослабевают неметаллические свойства.

Отсюда следует, что наиболее активные металлы, т. е. элементы с наименьшей электроотрицательностью, располагаются в нижнем левом углу таблицы периодической системы. Наиболее активные неметаллы, а следовательно, наиболее электроотрицательные элементы располагаются в верхнем правом углу таблицы.

В серединной части таблицы, вдоль диагональной линии от левого угла *p*-блока элементов от бора В к астату At, располагаются элементы, обладающие смешанными свойствами, т. е. способные проявлять как металлические, так и неметаллические свойства (рис. 120). Их часто называют **полуметаллами**.

Периодичность изменения свойств простых веществ

Простые и сложные вещества — это формы реального существования атомов химических элементов в природе. Характер свойств атомов элементов влияет на свойства образованных ими веществ. Рассмотрим в качестве примера со-

Полуметаллы

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Металлы

Рис. 120. Блок *p*-элементов в периодической системе

став и строение простых веществ, образованных элементами второго и третьего периодов, а также изменение их температур плавления — важного физического свойства любого вещества (табл. 32).

Таблица 32. Состав, строение и температуры плавления простых веществ элементов 2-го и 3-го периодов

		Группа							
		IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2-й период									
Элемент		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Простое вещество	Формула	Li	Be	B	C (алмаз)	N ₂	O ₂	F ₂	Ne
	Структура	Немолекулярная				Молекулярная			
	Форма существования	Металлические кристаллы		Атомные кристаллы		Простые молекулы		Атомы	
	Температура плавления, °C	80,5	278	180	3550	210	218	-220	-249
3-й период									
Элемент		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Простое вещество	Формула	Na	Mg	Al	Si	P ₄	S ₈	Cl ₂	Ar
	Структура	Немолекулярная				Молекулярная			
	Форма существования	Металлические кристаллы		Атомные кристаллы		Молекулярные кристаллы		Простые молекулы	
	Температура плавления, °C	97,8	649	660,4	1410	44,1	113	-101	-189

Элементы металлы образуют простые вещества за счет металлической связи. Эти вещества представляют собой металлические кристаллы.

Типичные неметаллы — элементы VIA- и VIIA-групп существуют в виде простых молекул, образованных за счет ковалентных связей.

Элементы в средней части коротких периодов (IIIA- и IVA-группы), как правило, существуют в виде ковалентных (атомных) кристаллов, которые можно назвать *макромолекулами*.

Элементы VIIIA-группы существуют в виде одиночных атомов, или, говоря по-другому, в форме одноатомных молекул.

Из приведенных данных следует, что температура плавления простых веществ сначала повышается, достигая максимального значения у простого вещества, соответствующего элементу IVA-группы. После этого отмечается ее резкое понижение. При переходе к следующему периоду наблюдается аналогичная картина.

Подобным образом изменяются и другие свойства простых веществ: температура кипения, плотность и др.

Периодичность изменения свойств сложных веществ

Энергия ионизации и сродство к электрону химических элементов, их электроотрицательность (т. е. проявление ими металлических или неметаллических свойств) непосредственно связаны с типами химических реакций, в которые способны вступать атомы этих элементов, а также с типами и свойствами веществ, которые образуют эти атомы.

Металлы IA- и IIA-групп характеризуются способностью легко образовывать катионы и, следовательно, *ионные соединения*. *p*-Элементы середины периодов (кроме алюминия) образуют только *ковалентные соединения*. Более электроотрицательные элементы VIA- и VIIA-групп способны образовывать как *ковалентные*, так и *ионные соединения*, поскольку, достаточно легко присоединяя электроны, могут превращаться в анионы (табл. 33).

Таблица 33. Типы соединений, образуемых элементами 2-го и 3-го периодов

Период	Группа							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2-й	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3-й	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Образуют ионные соединения			Образуют ковалентные соединения		Образуют ковалентные и ионные соединения		Не образуют соединений

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ



Максимальные положительные степени окисления элементов также обнаруживают периодический характер изменения (табл. 34). Они возрастают **слева направо** вдоль периода. Минимальная отрицательная степень окисления характерна только для элементов IVA—VIIA-групп и возрастает **справа налево**.

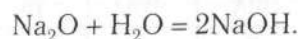
Таблица 34. Характерные степени окисления элементов групп А

Степени окисления	Группа							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Максимальная положительная	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	0(+8)
Примеры соединений	KCl	MgBr ₂	AlF ₃	CCl ₄	PCl ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	XeF ₈
Минимальная отрицательная				-4	-3	-2	-1	
Примеры соединений				Al ₄ C ₃	Ca ₃ P ₂	H ₂ S	HF	

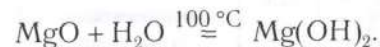
Закономерности изменения свойств сложных веществ рассмотрим на примере *оксидов*, образованных элементами третьего периода в высших степенях окисления, а также на примере соответствующих этим оксидам *гидроксидов*.

Изменение свойств простых веществ в пределах периода позволяет сделать предположение о характере изменения свойств оксидов этих элементов. Так как простые вещества элементов начала периода проявляют металлические свойства, то и их оксиды должны иметь основной характер. Элементы конца периода являются типичными неметаллами, поэтому их оксиды проявляют кислотные свойства.

Эти выводы наглядно подтверждаются характером взаимодействия оксидов с водой. Оксид натрия взаимодействует с водой очень активно, образуя щелочь:



Оксид магния реагирует гораздо менее активно, при этом образуется малорастворимое основание, т. е. наблюдается ослабление основных свойств:



Оксид алюминия Al₂O₃ с водой не взаимодействует, но при соответствующих условиях может реагировать как со щелочами, так и с кислотами, проявляя *амфотерные свойства*.

Активность кислотных оксидов растет к концу периода: SiO₂ с водой не взаимодействует, P₂O₅ жадно поглощает воду с образованием фосфорных кислот, а SO₃ реагирует с водой со взрывом.

Таким образом, с возрастанием атомного номера в периоде свойства оксидов *изменяются от основных к кислотным* (табл. 35).

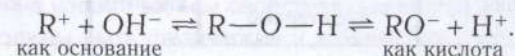
Таблица 35. Кисотно-основные свойства высших солеобразующих оксидов элементов групп А 2, 3 и 4-го периодов

Период	Группа							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2-й	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅			
3-й	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	
4-й	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇	
	Основные		Амфотерные		Кислотные			

УСИЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ

Аналогичным образом изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду элементов от натрия до хлора. Термин **гидроксид**, как вы уже знаете, является в современной химии *сборным* (т. е. *общим*) понятием оснований и кислородсодержащих кислот, формулы которых в общем виде можно представить как R(OH)_n, где R — атом соответствующего металла или неметалла. Следовательно, в любом гидроксиде можно выделить фрагмент структуры R—O—H.

Проявление кислотных или основных свойств гидроксида определяется характером его диссоциации в водном растворе:



Возможность диссоциации по кислотному или основному типу зависит от относительной прочности связей R—O и O—H. Если связь R—O слабее, то гидроксид диссоциирует по месту этой связи, проявляя тем самым свойства основания. И наоборот, меньшая сравнительная прочность связи O—H приводит к диссоциации по кислотному типу.

Прочность той или иной химической связи является функцией *длины этой связи* и ее *полярности*, которая определяется разностью электроотрицательностей Δχ двух связанных атомов. Если прочность связи O—H считать практически

постоянной у всех гидроксидов, то характер диссоциации любого гидроксида в водном растворе будет определяться относительной прочностью связи R—O.

По периоду радиусы атомов и катионов уменьшаются, следовательно, длина связи R—O будет уменьшаться от натрия до хлора. Точно так же уменьшается и полярность связи R—O, поскольку растет электроотрицательность χ и, следовательно, уменьшается величина:

$$\Delta\chi = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{R}},$$

где χ_{O} и χ_{R} — значение электроотрицательностей кислорода и элемента R.

Таким образом, относительная прочность связи R—O возрастает с увеличением атомного номера R, что приводит к изменению характера электролитической диссоциации от основного к кислотному. Как и в случае оксидов, гидроксид алюминия проявляет **амфотерные** свойства. Это можно отразить условной записью его формулы как основания — $\text{Al}(\text{OH})_3$ и как кислоты — H_3AlO_3 . Поскольку в группах элементов сверху вниз электроотрицательность уменьшается, а радиусы атомов увеличиваются, то основной характер диссоциации гидроксидов будет усиливаться, а кислотный — уменьшаться (табл. 36).

Таблица 36. Характер диссоциации гидроксидов элементов групп А

Период	Группа							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2-й	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃			
3-й	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	
4-й	KOH	Ca(OH) ₂	Ga(OH) ₃	Ge(OH) ₄	H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	HBrO ₄	
	Сильные основания		Слабые основания и амфотерные		Слабые кислоты	Сильные кислоты		

УСИЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИДОВ

Таким образом, периодическая система элементов убедительно показывает, что природа не является просто собранием веществ, изолированных друг от друга, не связанных между собой. Периодический закон и периодическая система отражает закономерности изменения свойств элементов, простых и сложных веществ, подтверждая существование связи между всеми химическими элементами и доказывая, что развитие имеет место не только в живой природе, но и в мире химических веществ.



По мере роста атомного номера свойства атомов химических элементов, а также простых и сложных веществ, образованных ими, изменяются периодически потому, что периодически повторяются электронные конфигурации внешних энергетических уровней атомов.

В соответствии с характером изменения атомных характеристик элементов: а) в периоде слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства их атомов; б) в группе с ростом атомного номера элемента, т. е. сверху вниз, усиливаются металлические и ослабевают неметаллические свойства.

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов IA—VIIA-групп с возрастанием атомного номера элемента в периоде изменяются от основных к кислотным.

Вопросы и задания

- Объясните, как изменяются свойства химических элементов в группах и периодах. Каковы причины этих изменений?
- Что такое электроотрицательность элементов? Как она изменяется по группам и периодам? Как электроотрицательность связана с проявлением элементами металлическими и неметаллическими свойствами?
- Как изменяются размеры атомов в периодах и группах? Как изменяются размеры положительно и отрицательно заряженных ионов с увеличением атомного номера элемента? Какие элементы способны образовывать анионы?
- По положению элементов в периодической системе определите, какой элемент — магний или барий, литий или рубидий, бор или сера, углерод или фосфор — имеет: а) больший радиус атома; б) большее значение электроотрицательности.
- Какой элемент входит в состав оксида RO_2 , если его молярная масса равна 60 г/моль? Какими свойствами обладает этот оксид? Подтвердите ответ с помощью уравнений реакций.
- Основываясь на известных вам свойствах элементов первых трех периодов, предскажите, какими должны быть физические и химические свойства: а) цезия Cs; б) висмута Bi. Укажите формулы оксидов, гидроксидов, солей этих элементов.

*Практическая работа 10

Получение и свойства неорганических соединений

Вариант 1

Вам выданы вещества: железо, оксид меди(II), растворы индикаторов, гидроксида натрия, серной кислоты, хлорида бария, карбоната натрия, сульфата аммония, хлорида алюминия. Используя эти вещества, необходимо получить: чи-

стый металл, водород, основной оксид, нерастворимое основание, соль сильной кислоты, соль слабой кислоты, аммиак.

Дайте краткую характеристику веществ, которые необходимо получить, способов их получения, а затем, подобрав необходимые реактивы, получите их.

В каждом случае укажите признаки химических реакций, запишите уравнения в молекулярном и ионном виде, для окислительно-восстановительных реакций составьте электронные балансы.

Назовите полученные вещества.

Вариант 2

Вам выданы вещества: цинк, соляная кислота, растворы индикаторов, гидроксида натрия, хлорида кальция, нитрата серебра(I), карбоната натрия, хлорида железа(III), сульфата аммония, сульфата меди(II). Используя эти вещества, необходимо получить: чистый металл, водород, основной оксид, нерастворимое основание, соль сильной кислоты, соль слабой кислоты, аммиак.

Дайте краткую характеристику веществ, которые необходимо получить, способов их получения, а затем, подобрав необходимые реактивы, получите их.

В каждом случае укажите признаки химических реакций, запишите уравнения в молекулярном и ионном виде, для окислительно-восстановительных реакций составьте электронные балансы.

Назовите полученные вещества.

§ 73. Неорганические вещества в повседневной жизни человека

Неорганические вещества незаменимы в различных областях нашей деятельности: от простого приготовления пищи до изготовления сложных высокоточных приборов.

Простые неорганические вещества

Неметаллы. Можно сказать, что вся наша жизнь неразрывно связана с кислородом (O_2), поскольку без этого простого вещества она невозможна вообще. Кислород необходим для дыхания не только человеку и животным, но и всем растительным организмам. Аллотропная модификация кислорода **озон** (O_3) — важный компонент атмосферы нашей планеты. Без озонового слоя жизнь была бы невозможна. Все чаще озон используется в качестве мощного антисептика для дезинфекции питьевой воды. Спутник кислорода по атмосфере **азот** (N_2) также сопровождает нас всю жизнь, хотя жизненно важен только для некоторых простейших живых организмов (*клубеньковые бактерии*).

В домашней аптечке обычно имеется **активированный уголь** (C). Там же можно найти **йодную настойку** — раствор **иода** (I_2) в этиловом спирте — пре-

парат, используемый в домашних условиях для дезинфекции ран и порезов. Еще один галоген — **хлор** (Cl_2) — широко используется для дезинфекции питьевой воды, поступающей в жилые дома по водопроводу.

Широко применяется (особенно в сельской местности) в качестве твердого топлива **каменный уголь**, основным компонентом которого является простое вещество **углерод** (C). Использование угля в быту основано на реакции горения углерода, служащей источником тепловой энергии. С другой аллотропной модификацией углерода — **графитом** — в повседневной жизни приходится также часто сталкиваться. Это карандаши, щетки в электродвигателях, контакты троллейбусов и др. Самая дорогая аллотропная модификация углерода — **алмаз** — используется в ювелирных украшениях (рис. 121, а). Без обрабатывающих инструментов, использующих высокую твердость алмаза, трудно представить себе современное производство. Это алмазные сверла, стеклорезы, шлифовальные и отрезные круги, наконечники для буровых установок (рис. 121, б) и др.

Ближайший аналог углерода по периодической системе — **кремний** (Si) — является основой подавляющего большинства современных полупроводниковых приборов: диодов, транзисторов, интегральных микросхем. Без кремния были бы недоступны электронные часы, радиоприемники, телевизоры, компьютеры и многое другая бытовая электронная техника. В настоящее время на эти цели расходуются значительное количество производимого кремния.

Металлы. Без простых веществ металлов жизнь современного человека представить трудно. Вокруг нас многие изделия сделаны из металлов или их сплавов, в состав которых входят **железо** (Fe), **титан** (Ti), **алюминий** (Al), **магний** (Mg) и др. Без **медных** проводов было бы невозможно огромное количество электро-технической продукции, начиная от настольных электроламп и заканчивая компьютерами. А **титановые** протезы в медицине, **золотые** и **серебряные** (Au, Ag)

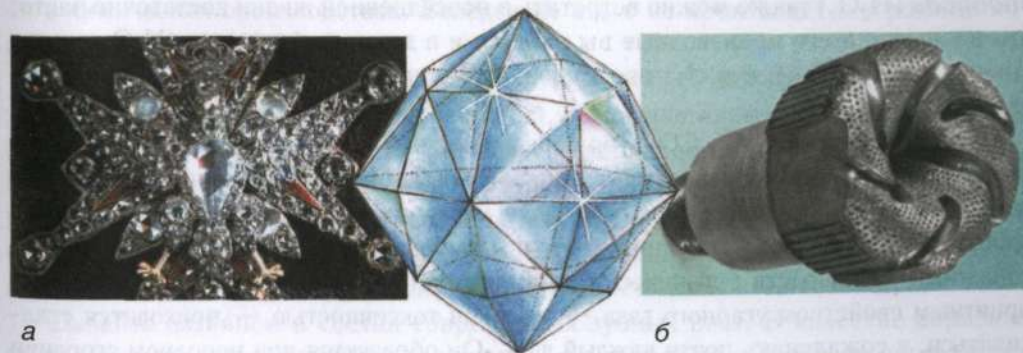


Рис. 121. Применение алмазов: а — украшение; б — наконечник бура

украшения, *ртутные* (Hg) термометры, *вольфрамовые* (W) спирали в лампочках накаливания, *свинцовые* (Pb) аккумуляторы в автомобилях! Кому не нравятся *никелированные* (Ni) или *хромированные* (Cr) покрытия разных предметов в жилом доме, на станциях метро? Они не только придают привлекательный вид деталям и изделиям из железа и его сплавов, но защищают их от коррозии.

Для защиты железа от коррозии широко используется *цинк* (Zn). Оцинкованное железо — важнейший материал в современном строительстве и машиностроении. Широкое применение находит цинк в производстве источников постоянного тока — батарей, аккумуляторов. Взаимодействие цинка с оксидом марганца(IV) используется для прямого получения электрической энергии в ходе химической реакции.

Производство энергии в огромных масштабах трудно себе представить без еще одного простого вещества — металла *урана* (U). В современном мире значительная доля энергетических ресурсов производится благодаря процессу деления атомов этого простого вещества. При этом, безусловно, вы хорошо знаете о тех разрушительных возможностях, которые таит в себе энергия этого процесса, если использовать ее не в мирных целях. Атомное оружие представляет серьезную угрозу в современном мире.

Металлы в ультрадисперсном состоянии (*золото*, *серебро* и др.) входят в состав многих современных лекарственных препаратов и косметических средств.

Сложные неорганические вещества

Наверное, самым близким человеку сложным неорганическим веществом является *вода* (H_2O). Она присутствует всюду и важна не только для всех животных и растительных организмов, но и для большинства промышленных производств, в быту. Напомним, что для нормальной жизнедеятельности человеку необходимо выпивать не менее 1,5 л воды в день. Ближайший «родственник» воды *пероксид водорода* (H_2O_2) также можно встретить в повседневной жизни достаточно часто: это вещество и его производные вы найдете и в домашней аптечке (H_2O_2 — активный антисептик), и в составе многих отбеливающих косметических средств для окраски волос.

Оксид углерода(IV) (CO_2), больше известный как углекислый газ, незаменимое средство при производстве газированных напитков, отличный консервант и хладагент (в твердом виде). Еще один оксид углерода — CO, называемый *угарным газом*, является важнейшим промежуточным продуктом в ряде химических многотонажных производств органических веществ. В повседневной жизни с очень неприятным свойством угарного газа — высокой токсичностью — приходится сталкиваться, к сожалению, почти каждый день. Он образуется при неполном сгорании (т. е. при недостатке кислорода) большинства органических веществ (бензина, ди-

зельного топлива, природного газа) и угля. Источником угарного газа является весь автомобильный транспорт, неэлектрифицированная часть железнодорожного транспорта, самолеты. Правильная эксплуатация (т. е. своевременная регулировка и ремонт) этих средств передвижения может существенно снизить выбросы угарного газа в атмосферу.



Табачный дым содержит от 2 до 5 % угарного газа, который присоединяется к гемоглобину крови курильщика, тем самым существенно уменьшая способность гемоглобина переносить кислород. Это особенно серьезно сказывается на здоровье детей и подростков, больных легочными и сердечными заболеваниями и, прежде всего, на развитии плода у беременных женщин.

В быту, по-видимому, наиболее часто используются соединения натрия. Поваренная соль, основным веществом которой служит *хлорид натрия* ($NaCl$), широко используется при приготовлении пищи. Различные виды соды: *питьевая* ($NaHCO_3$), *безводная* (Na_2CO_3) и *кристаллическая* ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) также находят широкое применение в быту, в составе моющих и чистящих средств.

Раствор *борной кислоты* (H_3BO_3) в этиловом спирте применяется в медицине под названием *борный спирт*, поэтому этот препарат многие из вас могут найти в домашней аптечке, как и водный раствор хлороводорода — *соляную кислоту* (HCl). Она используется в качестве средства для коррекции кислотности желудка, а водный раствор *аммиака* (NH_3) под названием *нашатырный спирт* является наиболее распространенным и доступным средством для приведения человека в «чувство» при обмороке. Огромные количества аммиака используются для производства азотной кислоты, удобрений (аммиачная вода), полимеров.

Водный раствор еще одной кислоты — *серной* (H_2SO_4) — используется в качестве электролита во всех свинцовых аккумуляторах. Эту кислоту называют «хлебом» химической промышленности, из-за того, что она широко используется в химических производствах. Вследствие этого ее производят в огромных количествах.

Кто из вас не пробовал таких прохладительных напитков, как кока-кола, фанта? В качестве подкислителя, т. е. вещества, придающего напитку кислый вкус, наряду с другими в них используется еще одна неорганическая кислота — *фосфорная* (H_3PO_4). В промышленности фосфорная кислота применяется для производства удобрений. Без калийных, азотных и фосфорных удобрений была бы немыслима ежегодная «производственная» активность большого числа дачников, жителей сельской местности и, естественно, продуктивность сельского хозяйства.

Давайте заглянем в состав современных зубных паст. В качестве абразива (т. е. вещества, способствующего механическому удалению остатков пищи) в них используются *карбонат кальция* ($CaCO_3$), *оксид титана(IV)* (TiO_2), *оксид*

кремния (IV) (SiO_2) и др. Важной добавкой в зубные пасты являются фторсодержащие вещества, способствующие укреплению зубной эмали: *фторид натрия* (NaF) и *фторофосфат натрия* ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$).

Мир неорганических веществ, красоту которых дает нам в пользование природа, также очень огромен. Взять хотя бы природные драгоценные (рис. 122) и полудрагоценные камни, например *малахит* ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), *кварц* (SiO_2), *изумруд* (Al_2O_3) и др.

Широкое применение находят сложные неорганические вещества в качестве строительных материалов. *Стекло* ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$), *гашеная известь* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), *мел* (CaCO_3), *цемент*, *алебастр* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) — это все неорганические вещества. А как представить себе нашу жизнь без фарфоровой и фаянсовой посуды? Сырьем для ее производства являются природные *алюмосиликаты*.

Мы совершили лишь очень краткий экскурс в мир неорганических веществ, которые окружают нас в повседневной жизни и деятельности. Все они — как раз те самые оксиды, кислоты, основания и соли, о которых вы подробно узнали на уроках химии. Их свойства (физические и химические) и составляют предмет изучения химии. Список таких веществ в действительности намного шире, и благодаря им нам стали доступны блага современной цивилизации. При этом нелишне еще раз напомнить, что неправильное или неумелое обращение со многими из указанных веществ, незнание их простейших свойств и областей применения могут нанести серьезный урон здоровью, окружающей природе, материальным объектам. Те знания, которые вы получили на уроках химии о свойствах неорганических веществ, помогут вам безопасно ими пользоваться.



Рис. 122. Природные драгоценные камни: а — изумруд; б — топаз

✓ Простые и сложные неорганические вещества всех классов — оксиды, кислоты, основания и соли — окружают нас в повседневной жизни. Многие из них являются незаменимыми в быту, медицине, промышленном производстве, сельском хозяйстве и других областях деятельности человека.

Вопросы и задания

1. Почему при прохождении технического осмотра автомобиля обязательно проверяют концентрацию оксида углерода(II) в выхлопных газах?
2. Какая из неорганических кислот играет важную роль в процессах пищеварения в организме человека?
3. Из какого вещества образуется озон в атмосфере? Какие вещества способствуют разрушению озонового слоя?
4. Приведите по три примера (формулы и названия) неорганических веществ всех классов — оксидов, кислот, оснований и солей, с которыми вы наиболее часто встречаетесь в повседневной жизни.
5. Состав природного минерала можно описать формулой $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Определите массовую долю магния в этом веществе.

§ 74. Химия и сельское хозяйство

Развитие сельского хозяйства призвано решить одну из важнейших задач современной цивилизации — продовольственную проблему. Для превращения сельского хозяйства в высокорентабельную отрасль экономики необходимо сконцентрировать усилия на следующих направлениях: применение химических веществ, процессов и методов для повышения урожайности почвы, защиты растений и животных; разработка способов выращивания экологически чистых сельскохозяйственных продуктов; производство веществ и материалов, используемых при переработке и хранении сельскохозяйственной продукции; использование методов биотехнологии и генной инженерии для решения продовольственных проблем и др.

Минеральные и органические удобрения

Кроме **макроэлементов**: азота, фосфора, калия, серы, магния, железа и кальция, растениям в очень небольших количествах нужны **микроэлементы**: марганец, кремний, бор, медь, цинк, молибден и др. Каждый элемент играет свою роль в питании и развитии растений. Так, например, магний позволяет растениям усваивать фосфор, образовывать семена и плоды; кальций придает корнеплодам крепость; медь участвует в фотосинтезе, повышает зимостойкость растений и т. д. Макро- и микроэлементы вводят в состав комплексных удобрений (рис. 123).



Рис. 123. Простые и комплексные удобрения



Специалисты знают множество способов управления урожаем и его качеством с помощью удобрений. Например, для того чтобы кочаны капусты не растрескивались, увеличивают дозу фосфорных удобрений.

В условиях облачности и отсутствия интенсивного солнечного освещения резко возрастает потребность томатов в калийной подкормке. Лук и другие ароматические растения требуют, чтобы в почве, на которой они растут, было достаточное количество соединений серы.

Напомним, что удобрения можно классифицировать по *происхождению* (минеральные, органические, органо-минеральные и бактериальные), *агрегатному состоянию* (твердые, жидкие и суспензированные) и *составу* (азотные, фосфорные, калийные и микроудобрения).

Минеральные удобрения получают химической или механической обработкой неорганического сырья.

Содержание питательных веществ в минеральных удобрениях выражают массовой долей основного химического элемента, например азота в азотных удобрениях (табл. 37) или фосфора (в пересчете на оксид фосфора(V)) в фосфорных удобрениях (табл. 38).

Таблица 37. Азотные удобрения

Название удобрения	Основной компонент	Содержание азота, %
Аммиачная вода	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16—20
Хлорид аммония	NH_4Cl	24—25
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,5—20,8
Нитрат аммония (аммиачная селитра)	NH_4NO_3	34,0—34,8
Нитрат калия (калийная селитра)	KNO_3	13
Нитрат натрия (натриевая, или чилийская, селитра)	NaNO_3	15—16
Нитрат кальция (кальциевая селитра)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	13—15,5
Мочевина (карбамид)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	не менее 46

Таблица 38. Фосфорные удобрения

Название удобрения	Основной компонент	Содержание фосфора (P_2O_5), %
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	16—35
Двойной суперфосфат (дигидрофосфат кальция)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	42—54
Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14—20
Преципитат (гидрофосфат кальция)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27—37
Аммофос (смесь дигидрофосфата аммония и гидрофосфата аммония)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	35—50
Нитрофоска (аммофоска)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3$	10—15

При взаимодействии минеральных удобрений с почвенными водами может существенно изменяться значение pH среды. Поэтому при использовании удобрений надо всегда знать состав почвы, ее pH и другие характеристики. Этим занимается наука **агрохимия**.

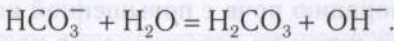
Органические удобрения, в отличие от минеральных, постепенно разлагаются и медленнее усваиваются растениями. Питательные элементы в них находятся в веществах растительного и животного происхождения. Это, в первую очередь, навоз, а также торф, жмых, рыбная и кровяная мука и др. В Беларуси имеются большие запасы *торфа*, который может использоваться не только как удобрение, но и в качестве топлива. Ценным природным концентратом полезных веществ являются и донные отложения озер Беларуси — *сапропели*.

В общей прибавке урожая, полученной человечеством в последние десятилетия, примерно 50 % достигнуто благодаря применению удобрений.

Химическая мелиорация почв

Химическую мелиорацию производят для улучшения качества почв с повышенной кислотностью или щелочностью. В первом случае осуществляют *известкование*, во втором — *гипсование*.

Известкование проводят, внося в почву или на ее поверхность молотый известняк CaCO_3 , мел, доломит или другие карбонатные минералы. Под действием углекислого газа и воды карбонат кальция превращается в гидрокарбонат (запишите самостоятельно уравнение реакции), который гидролизует по аниону:



Образующийся при этом гидроксид-ион и нейтрализует избыток катионов водорода H^+ в кислых почвах.

Гипсование — внесение в почву гипса $CaSO_4$ — можно рассматривать как процесс, противоположный известкованию.

Для подкисления почв часто используют также гидросульфит натрия. (Объясните самостоятельно почему.)

Химические средства защиты растений

Вредители, сорняки и болезни растений наносят большой вред урожайности возделываемых сельскохозяйственных культур. Для борьбы с ними широко используются химические вещества, среди которых выделяют *фунгициды* (для борьбы с болезнями растений), *инсектициды* (против вредных насекомых), *гербициды* (для борьбы с сорняками) и др. Фунгицидными свойствами обладают *медный купорос*, который используется для приготовления *бордосской жидкости*, *железный купорос*, *хлорная известь* и др.

Для повышения урожайности используются *регуляторы роста* растений (тиомочевина $CS(NH_2)_2$, роданид аммония NH_4CNS и др.).

Химизация животноводства

Основные направления использования химических веществ в животноводстве связаны с производством химических стабилизаторов и консервантов кормов, применением кормовых добавок, стимуляторов роста животных. Например, в качестве консерванта зеленых кормов используют *гидросульфат натрия* $NaHSO_4$. Недостаток протеина в рационе животных можно восполнить кормовыми добавками: гидрокарбонатом аммония, мочевиной и другими аммонийными солями органических и минеральных кислот. Так, например, добавка мочевины позволяет экономить 20—30 % кормового белка. А включение в рацион коров кормовых фосфатов позволяет увеличивать надой молока на 5—10 %. Для подкормки животных часто используют *премиксы* — смеси микроэлементов, витаминов, ферментных препаратов, антибиотиков.



Химические вещества широко используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений, средств защиты растений, стимуляторов роста, пищевых добавок и др.

Удобрения можно классифицировать по происхождению, агрегатному состоянию и составу.

Содержание питательных веществ в минеральных удобрениях выражают массовой долей основного химического элемента.

Химическую мелиорацию почв с повышенной кислотностью или щелочностью производят путем их известкования или гипсования.

Вопросы и задания

1. Рассмотрите классификацию минеральных удобрений. Выпишите в тетрадь формулы и названия важнейших из них.

2. Почему применение комплексных удобрений более перспективно, чем удобрений содержащих один питательный элемент? Из перечисленных удобрений выпишите в тетрадь названия комплексных: чилийская селитра, кальциевая селитра, аммиачная селитра, простой суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос, аммофоска.

3. Для обработки плодовых культур растворяют фосфат натрия массой 75 г в ведре (10 дм^3) воды. Рассчитайте массовую долю, массовую и молярную концентрации фосфата натрия в полученном растворе, приняв его плотность равной 1 г/см^3 . Для обработки огурцов полученный раствор надо разбавить вдвое. Как изменится при этом его молярная концентрация?

4. Какие средства защиты растений используют в вашей семье на даче, в огороде? Внимательно прочитайте их этикетки. Какие химические вещества входят в их состав? Какие правила техники безопасности надо соблюдать при работе с этими веществами?

5. Какие направления химизации животноводства вы знаете?

Практическая работа 5 (*11)

Распознавание минеральных удобрений

В пронумерованных пакетах вам выданы удобрения: двойной суперфосфат, аммиачная селитра, хлорид аммония, калийная соль, поташ. Определите каждое удобрение в предложенном порядке.

Опыт 1. *Определение удобрений по их растворению в воде.* Измельченные удобрения поместите в пробирки (или стаканчики) и залейте их водой объемом примерно в 1,5 раза большим, чем объем удобрения. Если удобрение практически не растворилось в воде, то это, скорее всего, двойной суперфосфат. На ощупь определите изменение температуры при растворении удобрений. Если дно и стенки пробирки (стакана) стали «ледяными», то растворенное удобрение — селитра.

Результаты исследования занесите в таблицу в тетради.

Номер пакета	Удобрение 1	Удобрение 2	Удобрение 3	Удобрение 4	Удобрение 5
Растворимость в воде					
Изменение температуры при растворении					
Формула определенного удобрения					

Опыт 2. *Определение удобрений по их реакции с гашеной известью.* В приборах для получения газов смешайте примерно равные объемы каждого из выданных вам удобрений и раствора гашеной извести. При выполнении опыта строго соблюдайте правила безопасного поведения!

Закройте пробирки пробками с газоотводными трубками, концы которых опустите в воду, поджеченную несколькими каплями лакмуса или фенолфталеина. В одной из пробирок может выпасть белый осадок. Какое это вещество? Смесь в остальных пробирках слегка нагрейте. Отметьте признаки химической реакции. Какой газ выделяется в результате реакции?

Результаты исследования занесите в таблицу в тетради.

Номер пакета	Удобрение 1	Удобрение 2	Удобрение 3
Реакция с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ без нагревания			
Реакция с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при нагревании			
Формула определенного удобрения			

Запишите уравнения возможных реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Опыт 3. *Определение удобрений по их реакции с нитратом серебра(I).* К раствору оставшегося удобрения прилейте несколько капель раствора нитрата серебра(I). Что при этом наблюдается? Наличие каких ионов подтверждает выпадение белого осадка? Какое удобрение вы определили? Запишите уравнение химической реакции в молекулярном и сокращенном ионном виде.

§ 75. Химия и промышленность

Химические процессы и технологии широко используются в разных отраслях промышленности (рис. 124). Например, в электронике — это получение сверхчистых и легированных полупроводников, изготовление интегральных схем, кабелей, материалов для корпусов приборов; в пищевой промышленности — синтез красителей, ароматизаторов, подсластителей, загустителей, производство вин и прохладительных напитков, консервирование продукции и т. д.

Многие химические реакции, с которыми вы познакомились в этом учебном пособии или аналогичные им, осуществляются в промышленных условиях при производстве химической продукции. Научную основу химической промышленности составляет *химическая технология*.



Рис. 124. Структура использования химических процессов в промышленности



Наиболее емкое определение химической технологии было дано Д. И. Менделеевым более 100 лет назад: «Технология — учение о выгодных (т. е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы) приемах переработки природных продуктов в продукты, потребные для применения в жизни людей...»

Объем производства продуктов химической промышленности постоянно возрастает. По некоторым данным, сегодня на каждого жителя развитых стран в год приходится не менее 20 т добываемого минерального сырья, переработка которого сопровождается неизбежными отходами, загрязняющими окружающую среду. Поэтому насущной задачей сегодняшнего дня является создание производств, действующих по принципу безотходной технологии.

Полное и комплексное использование сырья достигается использованием на производстве замкнутых технологических циклов, созданием смежных производств и производств по переработке отходов.

Например, при комплексной переработке *apatita* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ при разложении его серной кислотой получают фосфорную кислоту, фосфорные удобрения, производные фтора, гипс. А при выплавке меди массой 1 т из газов, выделяющихся при обжиге медных руд, можно получить до 10 т серной кислоты. Интересно, что оксид железа(III), получаемый в качестве отхода при производстве серной кислоты из пирита, используется при выплавке чугуна. Поэ-

тому для комплексного использования сырья необходимо комбинировать производство, например рядом с заводом цветной металлургии располагать завод по производству серной кислоты.

Рациональное энергопотребление в промышленных условиях связано с *использованием теплоты химических реакций*. Например, теплота, выделяющаяся при окислении аммиака в процессе производства азотной кислоты, используется для предварительного подогрева газовой смеси. Теплота реакций может использоваться для подогрева воды.

Применение оборотного водоснабжения, когда вода, используемая в теплообменных аппаратах, многократно охлаждается и снова поступает в эти аппараты, позволяет одновременно решать задачу сокращения расхода воды. Может применяться в технологическом процессе и энергия, выделяющаяся при беспламенном (в присутствии специальных катализаторов) сжигании топлива и твердых отходов.

Большое внимание при организации химических производств уделяется *защите окружающей среды и человека*. С этой целью осуществляются автоматизация вредных производств, герметизация аппаратов, утилизация отходов, нейтрализация выбросов в атмосферу. Так, пылевые выбросы металлургических производств и цементной промышленности служат источником загрязнения кобальтом, хромом и многими другими тяжелыми металлами. Необходимо также наладить очистку сточных вод и их повторное использование. Например, соединения кадмия попадают в окружающую среду с отходами металлургических производств, из кадмийсодержащих аккумуляторов.



Ртуть и ее соединения попадают в окружающую среду с отходами хлорно-щелочного производства, с неисправными ртутными лампами и измерительными приборами, с ртутьсодержащими пестицидами. Особенно опасен сброс металлической ртути в природные воды, поскольку существуют водные микроорганизмы, способствующие переводу Hg в диметилртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, которая легко проникает в животные и растительные организмы.

В результате производственной деятельности в природные воды ежегодно попадает 500–600 тыс. т, а через атмосферу на поверхность Земли оседает около 400 тыс. т свинца. В воздух основная часть свинца выбрасывается с выхлопными газами автотранспорта и при сжигании каменного угля. Ежегодный прирост содержания металла в воздухе составляет 5 %, т. е. удвоение количества свинца в воздухе происходит за 14 лет.

В настоящее время наблюдается новый этап в развитии химии, направленный на создание наиболее экономичного и экологически чистого химического производства. Формируется так называемая «зеленая химия». Ставится задача в промышленных масштабах использовать закономерности химических превращений, происходящих в

живой природе. В связи с этим становятся востребованными профессии, для освоения которых необходимо глубокое знание не только химии, но и биологии, медицины, физики, информатики. С другой стороны, возрастает роль химических знаний в формировании производств, связанных с созданием новых лекарственных препаратов и форм, новых веществ и материалов с комплексом уникальных свойств, например в области сверхнизких и сверхвысоких температур, и т. д.



Основные принципы организации химического производства:
создание оптимальных условий проведения химических реакций;
полное и комплексное использование сырья;
использование теплоты химических реакций;
защита окружающей среды и человека.

Вопросы и упражнения

1. Приведите примеры производств, в которых возможны выбросы газообразных (CO_2 , SO_2 и др.), жидких (растворы веществ и др.) и твердых (зола, шлам, пустая порода и др.) отходов.

2. Для производства какой химической продукции можно использовать следующие бытовые отходы: а) стекло; б) керамика; в) металл?

3*. Реакция окисления аммиака в процессе производства азотной кислоты идет при температуре 875–900 °С в присутствии катализатора — сплава платины и родия или сплава платины, родия и палладия. Объясните, почему катализатор изготавливают в виде сетки.

4. Реакция окисления оксида азота(II) кислородом до оксида азота(IV) является обратимой и экзотермической. Пользуясь принципом Ле-Шателье, определите условия проведения реакции, позволяющие повысить выход оксида азота(IV).

5. Знакомы ли вы с производствами, расположенными в вашей местности? Какие экологические проблемы возникают при их функционировании? Как решается на этих производствах проблема очистки сточных вод?

А

Агрохимия 347
Азот 221, 222, 242, 340
Азота оксиды 230, 231
Аккумуляторы 286
Актиниды 64, 262
Алебастр 149, 344
Аллотропные модификации 189
Алмаз 247, 341
Алюминий 212, 303, 341
Алюмосиликаты 303, 344
Алюмотермия 295
Амальгама 304
Аммиак 8, 226, 343
Аммиачная вода 226, 242
Аммония соли 228
Аммофос 244, 347
Аммофоска 244, 347
Амфотерные свойства 305, 336, 338
Анод 156, 279, 281
Антрацит 246
Апатит 351
Арсин 8
Асбест 258
Атмосферная коррозия 289
Атом 17, 47, 327
Атомная единица массы 18
Атомный номер 48, 70, 332

Б

Берлинская лазурь 180
Бериллаты 300
Бертолетова соль 205
Бетон 259
Благородные газы 187
Боксит 303
Бордосская жидкость 348
Бром 195

В

Валентность 98, 99
Вещество 16, 327
Возгонка 110
Вода 209, 342
Водород 190
Водородная связь 110
Водородный показатель 162
Восстановитель 140

Восстановление 141
Выход продукта 219

Г

Галит 196
Галогениды 7, 199, 200, 299
Галогеноводороды 7, 199
Галогены 187, 195
Гальванический элемент 284, 287
Гемоглобин 182, 313
Генетическая связь 12
Геометрия молекул 89
Гербициды 348
Гибридизация атомных орбиталей 91
Гидратация 148
Гидраты 10, 148, 215
Гидриды 8, 191, 193, 299
Гидрокарбонаты 255, 256
Гидроксиды 9, 199, 337
Гидроксония ион 85, 155
Гидролиз 167, 170
Гидросульфаты 215
Гидросульфиды 211
Гидрофосфаты 240
Гипс 149, 301
Гипсование 347
Графит 247, 341
Группа химических элементов 64, 65

Д

Дейтерий 49, 191
Дентатность 178
Дигидрофосфаты 240
Димеры 111
Диполь 81, 109
Диссоциация электролитическая
— кислот 156
— комплексных соединений 184
— оснований 154
— солей 155
Длина связи 87, 337
Доломит 347
Доменный процесс 313

Ж

Железняк
— красный 313
— магнитный 313
Железный колчедан 217

Железо 263, 313, 341
Желтая кровяная соль 179, 316
Жесткость воды 256

З

Закон

— Авогадро 35
— Бойля—Мариотта 41
— Гесса 123
— действующих масс 131
— объединенный газовый 41
— объемных отношений 37
— постоянства состава вещества 30, 330
— сохранения массы веществ 28, 330
— сохранения энергии 330
— Шарля—Гей-Люссака 41

Законы

— газового состояния 39
— стехиометрические 28

И

Известкование 347
Известковая вода 253
Известняк 5, 246, 257
Известь гашеная 227, 344
Изотопы 49
Изумруд 344
Ингибиторы 134
Индикаторы 162
Инсектициды 348
Интергалогениды 198, 199
Интерметаллиды 9, 14
Иод 195, 340
Ионы 327

К

Калий 244, 263
Кальций 263
Кальцит 246
Карбиды 8, 249, 295
Карбин 247
Карбонаты 246, 252, 255, 256
Карбонилы 252
Карналлит 196
Катализатор 133
Катод 156, 279, 280
Качественный состав 20
Кварц 90, 246, 251, 344
Керамика 258
Кислород 203, 204, 340
Кислота

— азотистая 232
— азотная 232, 233
— бромоводородная 7, 200
— иодоводородная 7, 200
— кремниевая 257
— плавиковая 7, 200
— селеноводородная 8
— серная 214, 343
— сернистая 213
— сероводородная 8, 210
— соляная 5, 200
— теллуридоводородная 8
— угольная 255
— фосфорная 239, 343
— фтороводородная 7, 200
— хлороводородная 7, 200
— хромовая 311

Кислоты 9, 164

Ковалентная связь

— неполярная 80
— образованная по донорно-акцепторному механизму 84
— образованная по обменному механизму 82
— полярная 80

Ковалентной связи

— направленность 88
— насыщенность 87
— полярность 80

Кокс 246

Количественный состав 20
Комплексные соединения 176
Комплексообразователь 178
Константа химического равновесия 137
Координационная теория 176
Координационное число 97, 178
Коррозия 288
Корунд 307
Красная кровяная соль 179, 316
Кратные связи 78
Кремнезем 246, 251
Кремний 245, 341
Кремния(IV) оксид 251
Криолит 196, 296, 303
Кристаллические решетки
— атомные 90
— ионные 104
— металлические 105
— молекулярные 110

Кристаллические решетки металлов
— гексагональная 265
— кубическая гранецентрированная 265
— кубическая объемноцентрированная 265
Кристаллогидраты 10, 148
Купорос
— железный 148, 348
— медный 148, 311, 348

Л
Лантаниды 64, 262
Лиганды 178
Линия связи 79, 89, 94

М
Магний 263, 341
Макроэлементы 345
Малахит 5, 320, 344
Марганец 310
Массовая доля
— растворенного вещества 151
— элемента 31
Массовая концентрация 152
Массовое число 48
Материя 16
Медь 309, 320
Межмолекулярное взаимодействие 108
Мел 5, 246, 257, 344
Металлическая связь 105, 265
Металлотермия 295
Металлы 5, 262, 341
Микроэлементы 242, 345
Минеральные удобрения 242, 346
Молекула 13, 19, 20, 328, 329
Моль 24
Молярная концентрация 36, 37, 151
Молярная масса 25
Молярный объем газов 35
Мочевина 242
Мрамор 5, 246, 257

Н
Нашатырный спирт 226, 343
Нашатырь 227
Нейтроны 47
Неметаллы 5, 340
Нерастворимые гидроксиды 9

Несвязывающие пары электронов 77, 95
Нитраты 237
Нитриды 8, 299
Нитриты 232
Нормальные условия 36
Нуклид 18, 49
Нуклоны 47

О
Озон 204, 340
Окисление 140
Окислитель 141
Оксиды 7, 139
Олеум 217
Орбиталь 53
Основания 9, 165
Относительная атомная масса 17, 18
Относительная молекулярная масса 23, 24
Относительная плотность газов 39
Относительная формульная масса 23, 124

П
Парниковый эффект 254
Пассивация 273
Период 63
Период полураспада 51
Периодическая система химических элементов 62
Периодический закон 62
Перманганаты 311
Пероксид водорода 209, 211, 342
Пероксиды 7, 299
Пирит 217
Пиrolюзит 311
Поле 17
Полисульфаны 209
Полуметаллы 68, 187, 334
Порядковый номер 48, 332
Постоянная Авогадро 25
Поташ 244, 257
Премиксы 348
Преципитат 243, 347
Принцип
— Ле Шателье 137, 138
— минимума энергии 58
Пространственное строение молекул 89
Протий 49, 191
Протонное число 48
Протоны 47

Р
Радиоактивность 50
Радиус
— атома 66
— иона 66
Рассеянные металлы 263
Растворение 147
Растворимость 150
Редкие металлы 263
Ржавчина 290

С
Сапропели 347
Связывающая пара электронов 77
Селен 203
Селитры 242, 346
Сера

— моноклинная 207
— пластическая 207
— ромбическая 207

Сернистый газ 213
Сероводород 209, 210
Силан 8, 249
Силикаты 246, 253, 258
Силициды 249
Сильвинит 196
Скорость химической реакции 127

Сода
— кальцинированная 257
— каустическая 301
— кристаллическая 257, 301, 343
— питьевая 257, 301, 343

Соли 10, 165
Спин электрона 54
Сплавы 267, 314, 315
Сродство к электрону 67
Стандартное состояние 121
Стекло 258, 344
Стеклоуглерод 248
Степень
— диссоциации 156, 157
— окисления 100

Сtereoхимия 89
Стехиометрия 28
Сульфаты 215
Сульфиды 211, 299

Суперфосфат
— двойной 243, 346
— простой 243, 346
Сфера комплексного соединения
— внешняя 177
— внутренняя 177

Т
Теллур 203
Тепловой эффект химической реакции 116
Термохимические уравнения 119
Тетрафлон 202
Торф 242, 246, 347
Треугольник химических связей 106
Тритий 49, 191
Турбуллевая синь 181

У
Углерод 245, 341
Углерода оксиды 250, 342
Угол между связями 89
Угарный газ 250, 342
Углекислый газ 250, 342
Универсальная газовая постоянная 41
Уравнение Клапейрона—Менделеева 41
Уран 342

Ф
Ферраты 318
Ферриты 318
Физический смысл
— атомного номера 48
— номера группы 65
— номера периода 64
— периодического закона 69
— химического количества вещества 27
Флюорит 196
Формула
— графическая 76
— молекулярная 21, 32
— эмпирическая 31
Формульная единица 14, 21, 329
Фосген 252
Фосфаты 239
Фосфиды 8, 224
Фосфин 8, 225
Фосфор
— белый 222
— красный 223
— черный 223

Фосфора оксиды 239
 Фосфоритная мука 243, 347
 Фтор 195
 Фуллерены 247
 Фунгициды 348

Х

Халькогениды 8, 187
 Халькогены 187, 203
 Халькопирит 320
 Химическая реакция 18, 114
 Химическая связь
 — ионная 103
 — ковалентная 75, 76, 77
 — металлическая 105, 106
 Химическая технология 350
 Химические вещества
 — молекулярного строения 13, 21, 328
 — немолекулярного строения 14, 20, 21, 328
 — простые 5, 20, 328
 — сложные 5, 20, 328

Химические источники тока 284

Химические соединения

 — бинарные 6
 — многоэлементные 9

Химические реакции

 — гетерогенные 118
 — гомогенные 117
 — замещения 115
 — каталитические 117
 — необратимые 117, 135
 — обмена 115
 — обратимые 116, 135, 136
 — окислительно-восстановительные 115, 140
 — разложения 115
 — соединения 114
 — экзотермические 116, 119
 — эндотермические 116, 119

Химический элемент 17, 49, 327

Химическое вещество 19, 20, 328

Химическое количество вещества 24

Химическое уравнение 29

Химическое равновесие 136

Химия 16, 326

Хлор 195, 198, 202, 341

Хлора кислоты

 — хлористая 201
 — хлорноватая 201
 — хлорноватистая 201
 — хлорная 201

Хлорная вода 202
 Хлорная известь 202, 348
 Хлорофилл 182, 302
 Хром 309, 310
 Хроматы 311
 Хромово-калиевые квасцы 312
 Хромпик 312

Ц

Цемент 258, 259
 Цементит 314, 344
 Цинк 309, 342

Щ

Щелочи 9
 Щелочноземельные металлы 297, 298
 Щелочные металлы 297

Э

Электрод 279
 Электролиз 278
 Электролиты 154, 157, 158
 Электролитическая диссоциация 154
 Электрометаллургия 294
 Электрон 48
 Электронная оболочка 55
 Электронная конфигурация 58
 Электронная плотность 53
 Электронная формула 58, 75
 Электронно-графические схемы 58, 76
 Электронное облако 53
 Электронные схемы 61
 Электронный слой 55
 Электроотрицательность 68
 Электрохимический ряд напряжений металлов 262, 270
 Электрохимические процессы 278
 Элементарная ячейка 105, 265
 Эмали 259
 Энергетический подуровень 56
 Энергетический уровень 55
 Энергия
 — активации 126, 131
 — ионизации 66, 67
 — связи 86

Я

Ядерная модель атома 47
 Ядерные реакции 51
 Ядерные силы 48

ОТВЕТЫ НА РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ**Глава I. Важнейшие классы неорганических веществ****§ 1**

5. 320 г. 7. 49 г. 8. 1 моль KHCO_3 ; 1 моль K_2CO_3 .

§ 2

3. 53,2 % CaO ; 46,8 % Ca(OH)_2 . 5. 0,5.

Глава II. Основные понятия и законы химии**§ 3**

4. а) $7,64 \cdot 10^{-23}$ г; б) $1,49 \cdot 10^{-22}$ г; в) $1,678 \cdot 10^{-22}$ г; г) $2,276 \cdot 10^{-22}$ г. 5. а) Ca; б) N; в) K; г) Na. 6. В 15,888 раза.

§ 4

6. 0,97 г/см³.

§ 5

2. 17; 17 г/моль. 3. 0,227 моль. 4. а) 5 моль; б) 5 моль; в) 1,25 моль; г) 1 моль.

§ 6

2. а) $w(\text{H}) = 2\%$; $w(\text{S}) = 33\%$; $w(\text{O}) = 65\%$; б) $w(\text{N}) = 82\%$; $w(\text{H}) = 18\%$; в) $w(\text{C}) = 27\%$; $w(\text{O}) = 73\%$; г) $w(\text{C}) = 40\%$; $w(\text{H}) = 7\%$; $w(\text{O}) = 53\%$. 3. KMnO_4 . 4. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$. 5. C_3H_6 .

§ 7

2. а) 44,8 дм³; б) 5,6 дм³. 3. 7,84 дм³. 4. 264 г; 224 дм³ O_2 ; 134,4 дм³ CO_2 ; 144 г; 179,2 дм³ H_2O . 5. 400 дм³ O_2 ; 200 дм³ CO_2 . 6. а) $c(\text{H}_2) = 0,0333$ моль/дм³; б) $c(\text{O}_2) = 0,0021$ моль/дм³; в) $c(\text{CH}_4) = 0,0042$ моль/дм³.

§ 8

1. а) 35,5; б) 4,437; в) 2,448. 2. 0,0662 дм³ (66,2 см³). 3. 0,028 г. 4. 78 г/моль. 5. 49,2 % Mg; 50,8 % Al.

§ 9

1. а) 0,01 моль; 0,06 $\cdot 10^{23}$; б) 0,2 моль; 1,204 $\cdot 10^{23}$; в) 0,5 моль; 3,01 $\cdot 10^{23}$; г) 0,25 моль; 1,505 $\cdot 10^{23}$. 2. 62 кг. 3. Al_2S_3 . 4. N_2H_4 . 5. а) 16; 1,103; б) 8; 0,55; в) 18,3; 1,26; г) 9; 0,62. 6. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 7. 25,6 г; 25,6; 6,72 дм³ (SO_3). 8. KClO_3 .

Глава III. Строение атома и периодический закон**§ 10**

2. 63,54. 6. $6,02 \cdot 10^{20}$.

§ 11

6. $2,32 \cdot 10^{20}$.

§ 15

5. Ca. 6. Al.

Глава IV. Химическая связь и строение вещества

§ 16

6. 10 г.

§ 17

6. NH_4NO_3 .

§ 19

6. 13,04 г; 73.

§ 20

4. $w(\text{Al}) = 17,3\%$; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 82,7\%$. 5. Уменьшится в 3 раза.

Глава V. Химические реакции

§ 26

5. 21,2 г.

§ 27

3. -157 кДж; $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 157$ кДж. 4. $-180,8$ кДж. 5. 2611,607 кДж.

§ 28

1. $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3 - 286$ кДж. 2. 892,83 кДж. 3. 1285 кДж. 4. 635,1 кДж.

§ 29

3. 0,0067 моль/дм³ · с; $c(\text{B})$ уменьшится на 0,2 моль/дм³; $c(\text{C}) = 0,2$ моль/дм³.

§ 30

1. 0,03 моль/дм³. 5. а) Увеличится в 8 раз; б) уменьшится. 6. Увеличится в 81 раз.

§ 31

5. 4 моль/дм³; 7,5 моль/дм³.

§ 32

6. 35,5 г; не хватит. 7. 18; 1 моль; 4 моль.

Глава VI. Химия растворов

§ 33

2. 182,7 г. 3. 0,187; 0,225 г/см³; 2 моль/дм³. 4. а) 0,2 моль/дм³; 0,008 г/см³; б) 1 моль/дм³; 0,04 г/см³. 5. Больше воды. 6. 20 г; 980 г; 10,9 г. 7. 4,9 дм³.

§ 34

2. 0,7. 6. $2,9 \cdot 10^{24}$.

§ 35

4. Хватит. 5. 14 г. 6. Синяя.

§ 36

3. Не хватит; $\text{pH} > 7$. 4. 24,8 г. 5. Щелочная. 6. $\text{pH} = 2$.

§ 37

5. 21,2 г; нет.

§ 38

2. $7,8 \cdot 10^{21}$ ионов. 6. 1,344 дм³.

Глава VII. Комплексные соединения

§ 39

5. 4,48 дм³. 6. 106,7 г.

§ 40

8. 215,25 г. 9. 0,461 г.

Глава VIII. Неметаллы

§ 41

3. 18 г H_2O ; 0,5 моль O_2 . 4. 417 дм³.

§ 42

3. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. 4. 2,418 кДж. 5. 0,69 моль; 1,25 моль.

§ 43

1. 64 %. 3. 46 см³. 4. 2 моль.

§ 44

2. 29 %. 3. $m(\text{H}_2\text{O}) = 7,5$ кг; $m(\text{p-ра}) = 2,5$ кг. 4. 210 г.

§ 45

1. 50,6 моль. 2. 0,2 моль. 4. 9,6 г.

§ 46

2. 7,14 моль/дм³; 70 %. 4. 11,2 дм³. 5. 333,3 г.

§ 47

1. 3,2 г S; 0,1 моль SO_2 . 3. 11 см³.

§ 48

2. 69 %. 3. 7,68 г; 2,69 дм³; 0,12 моль. 4. $w(\text{CuSO}_4) = 3\%$. 5. 225 г.

§ 49

2. 1,56 кг. 4. 30 г.

§ 50

3. 243,7 дм³. 4. 9,7 моль/дм³; 52 %. 5. 33,6 г; 26,9 дм³.

§ 51

1. а) 15; б) 0,9. 2. 2 моль. 4. 126,4 г; 2 моль. 5. 1,25 %; 0,21 моль/дм³; 0,013 г/см³.

§ 52

4. 3,84 г. 5. 331,8 дм³.

§ 53

1. 355 г. 4. 116,4 кг. 5. 0,3 моль.

§ 54

1. 5 %. 2. 317 кг. 5. 1,6 моль/дм³.

§ 55

3. 30,2 %. 4. 33,6 дм³.

§ 56

1. Тяжелее в 1,5 раза. 4. 2,7 % SiO₂. 5. 235,8 м³.

§ 57

1. 12,8 дм³. 2. 83 %.

Глава IX. Металлы

§ 58

2. $N(\text{Cu}) = 6,8 \cdot 10^{23}$. 3. $\frac{500 \cdot m_a(\text{Au})}{1000 \cdot m_a(\text{Na})} = 4,28$ раза. 4. $m(\text{NaCl}) = 254$ г. 5. $w(\text{V}) = 5,32$ %.

6. Ag₃AsS₃.

§ 59

2. $N(\text{Cu}) = 3,56 \cdot 10^{23}$. 3. $V(\text{Ag}) = 12,5$ см³. 4. $S(\text{Au}) = 51,8$ см². 5. $m(\text{Au}) = 175,5$ г; $m(\text{Cu}) = 124,5$ г. 6. $m(\text{AgNO}_3) = 1,57$ мг.

§ 60

3. $m(\text{Al}) = 270$ г. 5. $m(\text{p-ра HNO}_3) = 9,26$ кг. 6. $w(\text{N}_2) = 25$ %.

§ 61

4. а) $V(\text{H}_2) = 3,45$ дм³; б) $V(\text{H}_2) = 2,80$ дм³. 5. $w(\text{CuCl}_2) = 19,1$ %. 6. $w(\text{LiOH}) = 2,29$ %.

§ 62

4. $V(\text{H}_2) = 74,7$ дм³. 5. $w(\text{CuSO}_4) = 4,1$ %.

§ 63

3. $N(e^-) = 3,76 \cdot 10^{22}$. 5. $\Delta m(\text{катода}) = 9,77$ г.

§ 64

5. $N(\text{H}_2\text{O}) = 268$; Fe₂O₃ · 2,68 H₂O. 6. $V(\text{O}_2) = 19,0$ дм³.

§ 65

2. $m(\text{Cu}) = 990$ кг. 3. $m(\text{кокса}) = 1,17$ т. 4. $V(\text{H}_2) = 4,78$ м³. 5. $w(\text{Na}_3\text{AlF}_6) = 84,0$ %. 6. $\eta(\text{Fe}) = 82,2$ %.

§ 66

3. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 91,74$ г. 4. $V(\text{H}_2) = 13,44$ дм³. 5. $w(\text{K}_2\text{O}) = 31,8$ %.

6. $w(\text{N}) = 15,3$ %.

§ 67

2. $V(\text{H}_2) = 24,9$ дм³. 3. $N(\text{Al}) = 2,03 \cdot 10^{23}$. 4. $m(\text{Al}) = 16,3$ кг. 5. $w(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 32,2$ %.

6. $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3348$ кДж.

§ 68

2. $V(\text{p-ра KOH}) = 6,35$ дм³. 3. Mn₂O₃. 4. $V(\text{H}_2\text{S}) = 17,72$ см³. 6. $w(\text{O}) = 64,07$ %.

§ 69

2. $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 48,3$ г. 4. $m(\text{руды}) = 36,6$ т. 5. $n(\text{Fe}_3\text{C}) = 41,67$ кмоль.

6. $m(\text{Fe}) = 7,24$ г.

§ 70

2. $V(\text{p-ра CuSO}_4) = 0,59$ см³. 4. Cu₃Au. 5. $m(\text{сплава}) = 658$ мг.

6. $N(\text{H}_2\text{O}) = 260$; Cu(NO₃)₂ · 2,60 H₂O.

Глава X. Обобщение знаний по курсу неорганической химии

§ 71

3. $6,6 \cdot 10^{24}$ молекул; 11 моль; 18 см³.

§ 73

5. $w(\text{Mg}) = 19$ %.

§ 74

3. 0,7 %; 0,007 г/дм³; 0,046 моль/дм³.

От авторов	3
Глава I. Важнейшие классы неорганических веществ	
§ 1. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ	5
§ 2. Взаимосвязь между классами неорганических соединений	11
*Практическая работа 1. Решение экспериментальных задач по теме «Свойства и взаимосвязь веществ основных классов неорганических соединений»	15
Глава II. Основные понятия и законы химии	
§ 3. Вещества. Атомы. Химические реакции	16
§ 4. Химическое вещество	19
§ 5. Количественные характеристики вещества	23
§ 6. Стехиометрические расчеты в химии	28
§ 7. Газообразное состояние веществ	34
§ 8. Законы газового состояния	39
§ 9. Решение задач по теме «Основные понятия и законы химии»	42
Глава III. Строение атома и периодический закон	
§ 10. Строение атома	47
§ 11. Состояние электрона в атоме	52
§ 12. Электронные конфигурации атомов	58
§ 13. Периодический закон и периодическая система химических элементов	62
§ 14. Периодичность изменения свойств атомов химических элементов и их соединений	66
§ 15. Характеристика химического элемента по его положению в периодической системе и строению атома	70
Глава IV. Химическая связь и строение вещества	
§ 16. Природа и типы химической связи. Ковалентная связь	74
§ 17. Кратные связи. Полярная и неполярная ковалентная связь	78
§ 18. Механизмы образования ковалентной связи	82
Лабораторный опыт 1 (*1). Составление моделей молекул с ковалентным типом химической связи	86
*§ 19. Свойства ковалентной связи	—
§ 20. Понятие о стереохимии. Атомные кристаллические решетки	89
*§ 21. Гибридизация атомных орбиталей	91
*§ 22. Пространственное строение молекул	94
§ 23. Валентность и степень окисления	98
§ 24. Ионная связь. Металлическая связь	102
§ 25. Межмолекулярное взаимодействие	108

Глава V. Химические реакции

§ 26. Классификация химических реакций	114
§ 27. Тепловой эффект химической реакции	119
*§ 28. Термохимические расчеты	123
§ 29. Скорость химических реакций	126
§ 30. Факторы, влияющие на скорость химической реакции	129
*Лабораторный опыт 2. Исследование действия разбавленных серной и уксусной кислот на цинк	130
Лабораторный опыт 2 (*3). Исследование влияния температуры и концентрации кислоты на скорость взаимодействия цинка и соляной кислоты	—
§ 31. Обратимые химические реакции	135
§ 32. Окислительно-восстановительные реакции	140
Практическая работа 1 (*2). Химические реакции	144
*Практическая работа 3. Окислительно-восстановительные реакции	145

Глава VI. Химия растворов

§ 33. Растворение как физико-химический процесс	147
*Лабораторный опыт 4. Получение сульфата меди(II) из медного купороса ...	149
§ 34. Электролитическая диссоциация веществ в растворах	154
§ 35. Реакции ионного обмена в водных растворах	159
*Лабораторный опыт 5. Реакции ионного обмена	161
§ 36. Кислоты, основания, соли в свете теории электролитической диссоциации	162
Лабораторный опыт 3 (*6). Определение pH раствора с помощью индикатора	164
*§ 37. Гидролиз солей	167
*Лабораторный опыт 7. Гидролиз солей. Испытание растворов солей индикатором	169
*§ 38. Гидролиз солей, содержащих многозарядные катионы и анионы	170
Практическая работа 2 (*4). Изучение свойств кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации	173
*Практическая работа 5. Решение экспериментальных задач по теме «Химия растворов»	174

***Глава VII. Комплексные соединения**

§ 39. Основные представления о строении комплексных соединений	177
*Лабораторный опыт 8. Образование комплексных соединений меди, цинка, железа	180
§ 40. Классификация, номенклатура и устойчивость комплексных соединений ...	181
*Практическая работа 6. Изучение комплексных соединений	185

Глава VIII. Неметаллы

§ 41. Общая характеристика неметаллов	187
---	-----

§ 42. Водород	190
<i>Лабораторный опыт 4 (*9). Испытание индикатором растворов водородных соединений неметаллов</i>	193
§ 43. Галогены	195
§ 44. Соединения галогенов и их свойства	199
<i>Лабораторный опыт 5 (*10). Обнаружение хлорид-ионов (*галогенид-ионов) в растворе</i>	201
§ 45. Кислород и сера — <i>p</i> -элементы VIA-группы	203
§ 46. Водородные соединения кислорода и серы	209
§ 47. Кислородсодержащие соединения серы	213
<i>Лабораторный опыт 6 (*11). Исследование химических свойств разбавленного раствора серной кислоты</i>	215
<i>*Лабораторный опыт 12. Обнаружение сульфат- и сульфид-ионов в растворах</i>	—
§ 48. Понятие о выходе продукта химической реакции	219
§ 49. Азот и фосфор — <i>p</i> -элементы VA-группы	221
§ 50. Аммиак. Соли аммония	226
<i>Лабораторный опыт 7 (*13). Обнаружение ионов аммония в растворе</i>	228
<i>*Практическая работа 7. Получение аммиака и изучение его свойств</i>	230
<i>*§ 51. Оксиды азота. Азотистая кислота</i>	—
§ 52. Азотная кислота. Нитраты	233
§ 53. Кислородсодержащие соединения фосфора	238
<i>Лабораторный опыт 8 (*14). Обнаружение фосфат-ионов в растворе</i>	241
§ 54. Минеральные удобрения	242
§ 55. Углерод и кремний — <i>p</i> -элементы IVA-группы	245
§ 56. Оксиды углерода и кремния	250
§ 57. Угольная и кремниевая кислоты. Карбонаты и силикаты	255
<i>Лабораторный опыт 9 (*15). Превращение гидрокарбоната кальция в карбонат кальция</i>	256
<i>Практическая работа 3 (*8). Решение экспериментальных задач по теме «Неметаллы»</i>	260

Глава IX. Металлы

§ 58. Металлы как химические элементы	262
§ 59. Простые вещества металлы	265
§ 60. Общие химические свойства металлов	270
<i>Лабораторный опыт 10 (*16). Взаимодействие металлов с растворами кислот</i>	272
<i>*§ 61. Свойства оксидов и гидроксидов металлов</i>	274
<i>Лабораторный опыт 11 (*17). Обнаружение ионов бария в растворе</i>	277
<i>*§ 62. Электрохимические процессы. Электролиз</i>	278
<i>*§ 63. Химические источники тока</i>	284
§ 64. Коррозия металлов	288

§ 65. Общие способы получения металлов	293
§ 66. Металлы IA- и IIA-групп	296
§ 67. Алюминий	303
<i>Лабораторный опыт 12 (*18). Амфотерные свойства гидроксида алюминия</i>	306
§ 68. Металлы В-групп	308
<i>*Лабораторный опыт 19. Восстановление соединений марганца(VII) в кислой, щелочной и нейтральной средах</i>	311
§ 69. Железо	313
<i>Лабораторный опыт 13 (*20). Обнаружение ионов железа Fe³⁺ и Fe²⁺ в растворах</i>	317
§ 70. Медь	320
<i>Практическая работа 4 (*9). Решение экспериментальных задач по теме «Металлы»</i>	324

Глава X. Обобщение знаний по курсу неорганической химии

<i>*§ 71. Важнейшие химические понятия и законы</i>	326
<i>*§ 72. Периодичность изменения свойств простых и сложных веществ</i>	332
<i>*Практическая работа 10. Получение и свойства неорганических соединений</i>	339
§ 73. Неорганические вещества в повседневной жизни человека	340
§ 74. Химия и сельское хозяйство	345
<i>Практическая работа 5 (*11). Распознавание минеральных удобрений</i>	349
§ 75. Химия и промышленность	350
Предметный указатель	354
Ответы на расчетные задачи	359