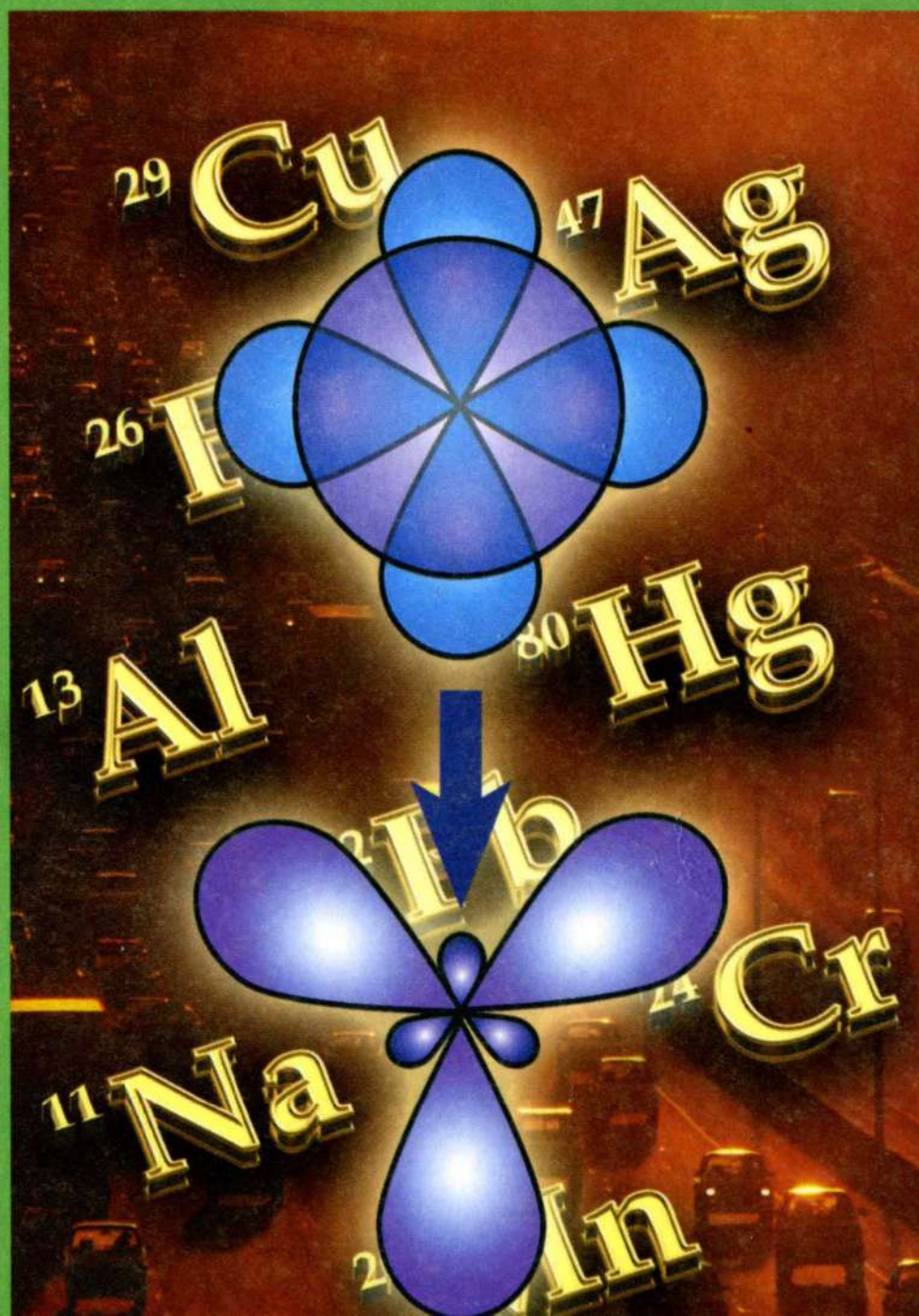


И.И. Новошинский  
Н.С. Новошинская

# ХИМИЯ

БАЗОВЫЙ УРОВЕНЬ



**10**  
класс



**Новошинский И. И., Новошинская Н. С.**

**Н74** Химия. 10 класс. Базовый уровень: Учебник для общеобразовательных учреждений. — 2-е изд. — М.: ООО «ТИД «Русское слово—РС», 2008. — 176 с.

ISBN 978-5-9932-0072-9

Данный учебник 10 класса для общеобразовательных учреждений создан на основе *базового* уровня стандарта среднего (полного) общего образования по химии.

Материал учебника направлен на обобщение и углубление знаний, полученных учащимися в курсе химии 8–9 классов.

В учебнике изложены теоретические основы общей химии: современные представления о строении атома и природе химической связи; основные закономерности протекания химических процессов, в том числе электролиза, коррозии; общие свойства неметаллов и металлов; научные принципы химического производства и некоторые аспекты охраны окружающей среды.

Учебник содержит материал для непрофильных классов профилированных школ (один час в неделю) и для общеобразовательных школ (два часа в неделю). При нагрузке два часа в неделю учащиеся изучают не только основной текст, но и выделенный прерывистой линией справа.

ББК 24.1я721

ISBN 978-5-9932-0072-9

© ООО «ТИД «Русское слово — РС», 2007, 2008  
Все права защищены



## Как работать с учебником

Курс химии, который изложен в предлагаемом вам учебнике, направлен на обобщение и углубление знаний, полученных вами в 8–9 классах. Материал первых двух глав, например, на более высоком уровне дает представление о состоянии электронов в атомах, об энергетических уровнях и подуровнях, о валентных возможностях атомов, природе и свойствах химической связи и т. д. Далее рассматриваются основные закономерности протекания химических процессов, общие свойства неорганических веществ разных классов, научные принципы химического производства и некоторые аспекты охраны окружающей среды.

Работая с учебником, прежде всего обращайтесь внимание на научные термины, формулировки, обобщения, которые в тексте выделены различным шрифтом.

Не упускайте из виду схемы, таблицы, рисунки и подписи к ним. Они облегчают понимание текста, поясняют и дополняют его.

При поиске нужной темы обращайтесь к оглавлению, а если вам встретится термин или понятие, значение которого вы не можете вспомнить, обратитесь к предметному указателю в конце учебника.

В конце параграфов приведены разнообразные задания, выполнение которых будет способствовать более полному усвоению материала и поможет вам при самоконтроле полученных знаний. В конце учебника (с. 170) даны ответы к расчетным задачам.

Дорогие старшеклассники! Выбор профиля обучения после 9 класса — задача очень трудная, можно легко ошибиться. Кроме того, интересы и предпочтения могут измениться под влиянием внешних факторов. И тогда уже в старшей школе встает вопрос о смене профиля. Для того чтобы вы могли более полно представлять объем требований, предъявляемых к выпускникам средней школы, и отчасти уровень знаний, необходимых для успешной сдачи Единого государственного экзамена, мы предлагаем вашему вниманию двухуровневый учебник\*. Основной текст — это материал, предназначенный для изучения в непрофильных классах профилированных школ (при нагрузке *один час* в неделю). При нагрузке *два часа* в неделю к этому материалу добавляется еще и дополнительный, выделенный прерывистой линией справа.

\* Учебники «Химия. 10 кл.» и «Химия. 11 кл.» профильного уровня, выпущенные этим же издательством, в полной мере соответствуют требованиям ЕГЭ.



## Условные обозначения

Материал, предназначенный для изучения химии при учебной нагрузке **два часа** в неделю.



Материал для повторения.



Материал, на который следует обратить особое внимание.



Пример решения задачи, выполнения задания.



Лабораторный опыт.



Тестовые задания с выбором одного правильного ответа из четырех предложенных.



# Строение атома. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

## § 1

## СОСТАВ АТОМА. ИЗОТОПЫ



Атом — наименьшая частица химического элемента. В центре атома находится положительно заряженное ядро, очень малое по размеру: радиус атомного ядра примерно в 100 000 раз меньше радиуса атома.

Ядро атома состоит из *протонов* и *нейтронов*. Протон  ${}^1_1p$  обладает массой около 1 а.е.м. и условным зарядом +1. Масса нейтрона  ${}^1_0n$  также примерно 1 а.е.м., заряд равен 0.

Суммарное число протонов  $Z$  и нейтронов  $N$  в ядре атома называют *массовым числом*  $A$ :

$$A = Z + N.$$

Массовое число всегда имеет целочисленное значение.

Число протонов в ядре равно атомному (порядковому) номеру элемента в Периодической системе, т. е. заряду ядра атома, число нейтронов — разности между массовым числом элемента  $A$  и числом протонов:

$$N = A - Z.$$

В ядре сосредоточена почти вся масса атома, так как масса электронов очень мала.

Электроны  $e^-$  движутся около ядра в соответствии с определенными законами. Масса электрона составляет  $\frac{1}{1836}$  массы протона, заряд его условно принят равным  $-1$ . Число электронов равно числу протонов.



Таким образом, *атомный (порядковый) номер элемента в Периодической системе равен заряду ядра атома и числу окружающих его электронов*. В этом физический смысл атомного номера элемента.

**Химический элемент** — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

**Изотопы** — это атомы одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа. Изотопы имеют одинаковое число протонов и электронов, а отличаются друг от друга только числом нейтронов.

Каждый атом характеризуют двумя величинами: *массовым числом* (записывают сверху слева от символа элемента) и *зарядом ядра* (записывают слева внизу). Например, изотоп кислорода с массовым числом 17 можно обозначить так:  $^{17}_8\text{O}$ . Эта запись означает, что заряд ядра равен 8, и вблизи ядра движутся 8 электронов; ядро атома состоит из 8 протонов и 9 нейтронов.

Изотопы элементов не имеют специальных названий. Исключением является водород, изотопы которого имеют специальные химические символы и названия:  $^1_1\text{H}$  — протий,  $^2_1\text{D}$  — дейтерий,  $^3_1\text{T}$  — тритий.

---

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- 1.** 26 протонов содержится в ядре атома:  
а) серы;    б) меди;    в) железа;    г) кальция.
- 2.** 15 электронов содержится в атоме:  
а) мышьяка;    б) хлора;    в) скандия;    г) фосфора.
- 3.** Число нейтронов в ядре атома  $^{65}_{29}\text{Cu}$  равно:  
а) 26;    б) 16;    в) 46;    г) 36.
- 4.** Ядро атома некоторого элемента содержит 20 нейтронов, число электронов в атоме равно 17. Какой это химический элемент? Напишите его символ с указанием заряда ядра и массового числа.
- 5.** Составьте электронные схемы атомов бериллия, углерода и неона.



## СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ

## ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНА

Электроны играют главную роль в химических превращениях, поэтому более подробно рассмотрим их состояние в атоме.

Согласно современным представлениям, движение электрона в атоме не подчиняется законам классической механики. Состояние электронов описывает *квантовая механика* — наука о строении и свойствах микрочастиц: электронов, протонов, нейтронов и др.

Характерной особенностью электрона является двойственность его природы. *Электрон одновременно проявляет свойства частицы и волны.*

Как частица он обладает определенной массой и зарядом; в то же время движущийся поток электронов проявляет волновые свойства — способен к дифракции.

## АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

*Электрон в атоме не имеет определенной траектории движения:* он может находиться в любой части околоядерного пространства, но вероятность его пребывания в разных частях этого пространства неодинакова.

В качестве модели состояния электрона в атоме принято представление об *электронном облаке*, которое наглядно можно представить следующим образом. Допустим, нам удалось в какой-то момент времени сфотографировать положение электрона в пространстве относительно ядра. На фотографии это отразится в виде точки. Повторив такое фотографирование через малые промежутки времени очень много раз, мы получим снимки, показывающие все новые и новые положения электрона относительно ядра. Если наложить друг на друга большое число полученных фотопленок, то в проходящем свете через этот пакет будут видны все точки, которые в совокупности образуют картину, напоминающую облако (рис. 1). Там, где электрон может быть обнаружен чаще, точки расположены гуще и облако будет более плотным.

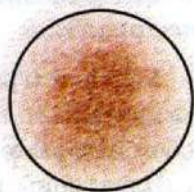


Рис. 1.  
Электронное облако и атомная орбиталь атома водорода



Электронное облако не имеет определенных четких границ, поскольку электрон может быть обнаружен даже на относительно большом расстоянии от ядра. Поэтому условились ту часть электронного облака, в которой вероятность нахождения электрона составляет 90–95%, называть *атомной орбиталью*.

Например, в атоме водорода нахождение электрона наиболее вероятно внутри сферы радиусом 0,053 нм, которая обозначена на рис. 1 сплошной линией.

Движение электрона вокруг ядра можно сопоставить с вращением тлеющей лучины: при быстром вращении наступает момент, когда вместо точки мы видим сплошное огненное кольцо.

Орбитали могут иметь форму шара, гантели и другие более сложные формы. Орбитали, имеющие форму шара, обозначают буквой *s*, например *s*-орбиталь атома водорода (см. рис. 1). Электрон, который занимает *s*-орбиталь, называют *s*-электроном.

Орбитали, имеющие форму гантели (объемной восьмерки), обозначают буквой *p*. *p*-Орбитали отличаются друг от друга расположением в пространстве. Они располагаются под прямым углом друг к другу вдоль трех осей координат (*x*, *y*, *z*) (рис. 2). Электрон, который занимает *p*-орбиталь, называют *p*-электроном.

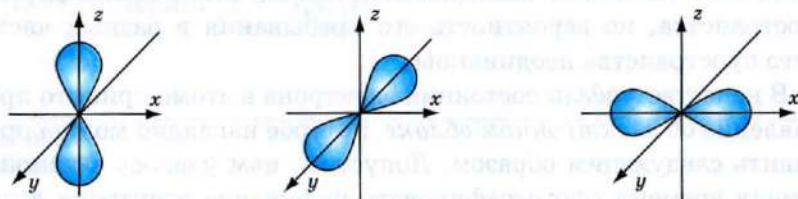


Рис. 2. Форма *p*-орбиталей и их расположение в пространстве

Более сложная форма орбиталей характерна для *d*-электронов (рис. 3).

Условно (графически) атомную орбиталь изображают в виде квадрата □ или черточки —. Мы будем пользоваться вторым способом изображения орбиталей.

Электроны изображают в виде стрелок. Если на атомной орбитали находится один электрон, то его называют *неспаренным* и обозначают ↑ или ↓, если два, то это *спаренные* электроны, их обозначают ↑↓. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов.



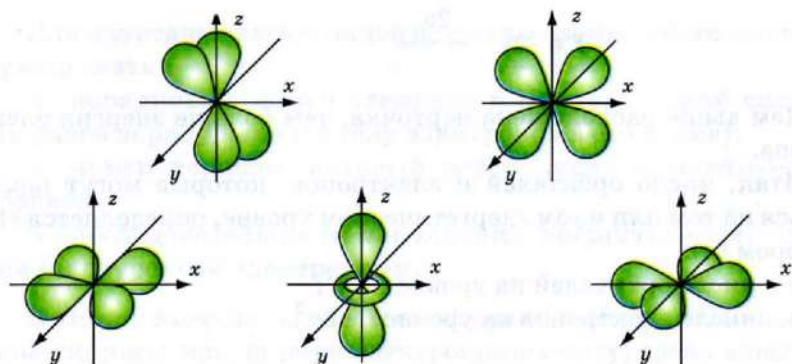


Рис. 3. Форма  $d$ -орбиталей и их расположение в пространстве

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ПОДУРОВНИ

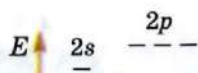
Из курса химии 8 класса вам известно, что электроны с близкими значениями энергии образуют *энергетический уровень*. Значения энергии электронов в пределах одного уровня могут несколько различаться, поэтому энергетические уровни состоят из *энергетических подуровней*. Они образованы электронами, которые находятся на одинаковых по форме и энергии орбиталях, и обозначаются также буквами  $s$ ,  $p$ ,  $d$ . Число подуровней на уровне равно номеру уровня. Так, первый энергетический уровень имеет только  $s$ -подуровень, второй — два подуровня —  $s$ - и  $p$ -; третий уровень соответственно три подуровня —  $s$ -,  $p$ - и  $d$ - и т. д.

На  $s$ -подуровне любого энергетического уровня находится только одна  $s$ -орбиталь, так как для нее возможно единственное расположение в пространстве. Следовательно, на каждом энергетическом уровне может быть не больше двух  $s$ -электронов ( $\uparrow\downarrow$ ).  $p$ -Подуровень состоит из трех  $p$ -орбиталей, значит, на нем могут находиться максимально шесть электронов ( $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ ).

На  $d$ -подуровне пять  $d$ -орбиталей, значит, максимальная емкость  $d$ -подуровня — десять электронов ( $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ ).

При данном значении номера уровня наименьшей энергией ( $E$ ) обладают  $s$ -электроны, затем  $p$ - и  $d$ -электроны, т. е.  $E_s < E_p < E_d$ . Поэтому подуровни одного уровня (например, второго) изображают не на одной высоте:





Чем выше расположена черточка, тем больше энергия электронов.

Итак, число орбиталей и электронов, которые могут находиться на том или ином энергетическом уровне, определяется его номером ( $n$ ):

- ✦ число орбиталей на уровне —  $n^2$ ;
- ✦ число электронов на уровне —  $2n^2$ .

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем отличается электронное облако от атомной орбитали?
2. Сколько орбиталей содержат  $s$ - и  $p$ -подуровни? Укажите возможное число электронов на этих подуровнях.
3. Определите число орбиталей и число электронов на третьем энергетическом уровне.

## § 3

### ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ

Можно изображать распределение электронов в атоме:

- ✦ по энергетическим уровням в виде *электронной схемы атома* (рассматривали в курсе химии 8–9 классов);
- ✦ по энергетическим уровням и подуровням в виде *электронной формулы атома*;
- ✦ по атомным орбиталям в виде графической схемы строения энергетических уровней атома (*электронно-графической формулы*).

#### ЭЛЕКТРОННАЯ ФОРМУЛА АТОМА

В электронной формуле атома цифрой записывают номер энергетического уровня, затем буквой ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) обозначают энергетический подуровень, а верхним индексом справа над буквой — число электронов на данном подуровне. Например, запись  $2p^3$  означает, что три электрона находятся на  $p$ -подуровне второго энергетического уровня.



Для написания электронной формулы атома любого элемента нужно знать:

- ♦ порядковый номер элемента в Периодической системе (он равен заряду ядра и числу электронов в его атоме);
- ♦ номер периода, который равен числу энергетических уровней;
- ♦ последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней электронами.

В атомах элементов *главных подгрупп I и II групп* Периодической системы заполняется электронами *s*-подуровень внешнего уровня (это *s-элементы*; к ним относится также гелий). *Валентные электроны s-элементов* находятся на *s*-подуровне внешнего уровня, число их равно номеру группы (исключение — гелий).

В атомах элементов *главных подгрупп III–VIII групп* Периодической системы заполняется электронами *p*-подуровень внешнего уровня (это *p-элементы*). *Валентные электроны p-элементов* находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего уровня, число их равно номеру группы. Максимальное число электронов, которые могут находиться на *s*- и *p*-подуровнях, равно восьми, поэтому в Периодической системе восемь главных подгрупп. Номер заполняющихся *s*- и *p*-подуровней равен номеру периода Периодической системы, в котором находится химический элемент.

Последовательность заполнения уровней и подуровней для атомов элементов малых периодов представлена в табл. 1.

Таблица 1

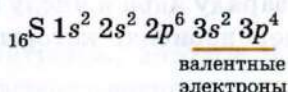
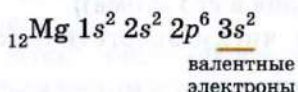
**Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах элементов малых периодов**

Период	Подуровень	Элементы
1	1s	H, He
2	2s	Li, Be
	2p	B – Ne
3	3s	Na, Mg
	3p	Al – Ar

Составим электронные формулы атомов химических элементов третьего периода — магния и серы (порядковые номера соот-



ветственно равны 12 и 16). На трех энергетических уровнях атомы данных элементов содержат соответственно 12 и 16 электронов:



Согласно электронной формуле, магний относится к  $s$ -элементам, так как электронами заполняется  $s$ -подуровень внешнего уровня, валентными являются  $3s$ -электроны, число валентных электронов (два) соответствует номеру группы (II). Сера относится к  $p$ -элементам, так как электронами заполняется  $p$ -подуровень внешнего уровня, валентными являются  $3s$ - и  $3p$ -электроны, число валентных электронов (шесть) соответствует номеру группы (IV).

В атомах элементов *побочных подгрупп* Периодической системы заполняется электронами  $d$ -подуровень предвнешнего уровня (это  $d$ -элементы). Так как максимальное число электронов, которые могут располагаться на  $d$ -подуровне, равно десяти, то в Периодической системе десять побочных подгрупп. *Первая побочная подгруппа находится в III группе — это подгруппа скандия, а десятая — во II группе — это подгруппа цинка.*

*Номер заполняющегося  $d$ -подуровня на единицу меньше номера периода Периодической системы, в котором находится химический элемент:  $(n-1)d$ , где  $n \geq 4$  (т. е. в атомах элементов четвертого периода заполняется  $3d$ -подуровень).*

*Валентные электроны  $d$ -элементов* находятся на  $s$ -подуровне внешнего уровня и на  $d$ -подуровне предвнешнего уровня. Исключение составляют  $d$ -элементы II группы (Zn, Cd, Hg). Их атомы имеют заполненные  $d$ -подуровни, поэтому валентными являются лишь электроны  $s$ -подуровня внешнего уровня, по этой причине эти атомы проявляют высшую степень окисления +2. Для  $d$ -элементов III–VII групп число валентных электронов равно номеру группы. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах элементов четвертого и пятого периодов представлена в табл. 2.

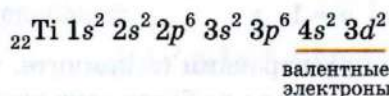


Таблица 2

**Последовательность заполнения электронами  
энергетических уровней и подуровней в атомах элементов  
четвертого и пятого периодов**

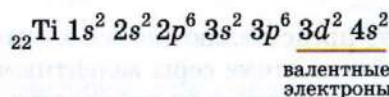
Период	Подуровень	Элементы
4	4s	K, Ca
	3d	Sc — Zn
	4p	Ga — Kr
5	5s	Rb, Sr
	4d	Y — Cd
	5p	In — Xe

Составим электронную формулу атома титана (четвертый период, порядковый номер 22). На четырех энергетических уровнях атома титана содержится 22 электрона:



Согласно электронной формуле, титан относится к *d*-элементам, так как электронами заполняется *d*-подуровень предвнешнего уровня, валентными являются 4*s*- и 3*d*-электроны, число валентных электронов (четыре) соответствует номеру группы (IV).

В вышеприведенной электронной формуле указана последовательность заполнения энергетических подуровней. На практике обычно электронные формулы записывают в порядке возрастания номера энергетического уровня:



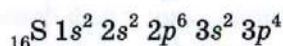
#### ЭЛЕКТРОННО-ГРАФИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА АТОМА

Если в электронной формуле атома указывают лишь распределение электронов по уровням и подуровням, то в электронно-графической — по уровням, подуровням и атомным орбиталям. При распределении электронов по орбиталям соблюдается правило: *устойчивому состоянию атома соот-*

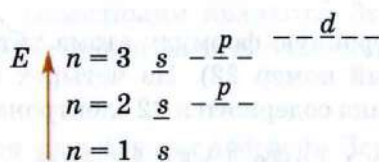


ответствует **максимально возможное число неспаренных электронов на подуровне** (т. е. сначала на всех орбиталях данного подуровня размещается по одному электрону, и лишь затем электроны начинают спариваться).

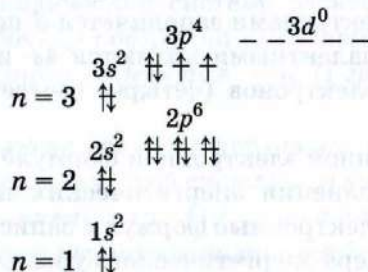
В качестве примера составим электронно-графическую формулу атома серы. Сначала запишем электронную формулу:



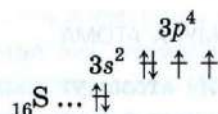
Затем каждый энергетический уровень представим в виде подуровней и орбиталей (вспомните, что на  $s$ -подуровне имеется одна орбиталь, на  $p$ -подуровне — три орбитали и т. д.):



Заполним орбитали электронами (вспомните, что на каждой орбитали может находиться не более двух электронов) согласно вышеуказанному правилу:



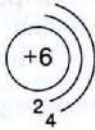
Графически обычно представляют не все электроны атома, а только валентные. Так, в атоме серы валентными являются  $3s$ - и  $3p$ -электроны; расположим их по орбиталям:



Рассмотренные выше способы изображения электронных конфигураций атомов представлены в табл. 3 на примере атома углерода.



## Способы изображения электронных конфигураций атомов

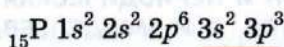
Элемент	Электронная схема	Электронная формула	Электронно-графическая формула
${}_6\text{C}$		$1s^2 2s^2 2p^2$	$  \begin{array}{l}  n=2 \quad 2s^2 \quad 2p^2 \\  \uparrow\downarrow \quad \uparrow\uparrow - \\  n=1 \quad 1s^2 \\  \uparrow\downarrow  \end{array}  $



**Задание.** Составьте электронные формулы атомов фосфора и ванадия; валентные электроны распределите по орбиталям.

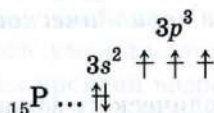
**Решение**

Порядковый номер **фосфора** — 15, это элемент третьего периода, следовательно, на трех энергетических уровнях его атома содержится 15 электронов:

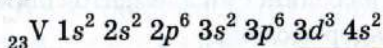


валентные  
электроны

Валентные электроны распределим по орбиталям:

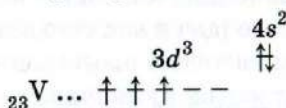


Порядковый номер **ванадия** — 23, это *d*-элемент четвертого периода, в его атоме заполняется электронами *d*-подуровень предвнешнего уровня:



валентные  
электроны

Валентные электроны распределим по орбиталям:



Для каждого атома приведенные электронные конфигурации соответствуют *основному (нормальному) состоянию*, т. е. состоянию атома с минимальной энергией.



## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте электронные схемы и электронные формулы атомов кальция, фтора и азота. Выпишите отдельно *s*- и *p*-элементы.
2. Составьте электронные схемы, электронные и электронно-графические формулы атомов калия, хлора и скандия; валентные электроны распределите по орбиталям. Укажите *s*-, *p*- и *d*-элементы.
- Т** 3. В атоме кальция число полностью заполненных энергетических подуровней равно:  
а) 5;    б) 4;    в) 7;    г) 6.
4. Составьте электронную формулу атома железа; валентные электроны распределите по орбиталям.

## § 4

### ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Напомним современную формулировку периодического закона:

*свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома.*

Рассмотрим сущность периодического закона, руководствуясь представлениями о строении атома.

Известно, что характеристики и свойства атомов элементов, простых веществ и соединений элементов определяются:

- ♦ зарядами ядер атомов;
- ♦ атомными радиусами;
- ♦ числом электронов на внешнем энергетическом уровне атомов.

#### МАЛЫЕ ПЕРИОДЫ

Обратимся к Периодической системе химических элементов и рассмотрим изменение характеристик и свойств атомов элементов, простых веществ и соединений элементов в малых периодах на примере второго периода (табл. 4, с. 18–19).



Во втором периоде, как и в других малых периодах, с увеличением зарядов ядер атомов происходит последовательное увеличение числа электронов на внешнем уровне и резкое уменьшение радиусов атомов, обусловленное заполнением электронами внешнего энергетического уровня, который наиболее удален от ядра атома и поэтому *легко деформируется (сжимается)*. Следствием резкого изменения радиуса атомов является быстрое ослабление металлических и восстановительных свойств простых веществ, усиление их неметаллических и окислительных свойств, возрастание кислотных свойств оксидов и т. д. Завершается период элементом неон  $\text{Ne}$ , образующим простое вещество — благородный газ.

В третьем периоде свойства простых веществ и соединений элементов изменяются так же, как и во втором, поскольку электронные конфигурации атомов элементов третьего и второго периодов сходны.

Итак, в малых периодах с увеличением заряда ядра атомов (слева направо):

- ♦ число электронов на внешнем уровне увеличивается от 1 (в атомах щелочных металлов) до 8 (в атомах благородных газов);
- ♦ число занятых электронами энергетических уровней в атомах не изменяется;
- ♦ радиусы атомов уменьшаются, так как при одинаковом числе энергетических уровней возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение им электронов, поэтому прочность связи электронов внешнего уровня с ядром увеличивается;
- ♦ относительная электроотрицательность возрастает;
- ♦ металлические и восстановительные свойства простых веществ, образуемых атомами этих элементов, убывают;
- ♦ неметаллические и окислительные свойства простых веществ, образуемых атомами этих элементов, усиливаются;
- ♦ основные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают;
- ♦ кислотные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются;
- ♦ устойчивость и кислотные свойства водных растворов газообразных водородных соединений возрастают;
- ♦ высшая (положительная) степень окисления атомов элементов увеличивается;
- ♦ минимальная (отрицательная) степень окисления атомов элементов изменяется от  $-4$  до  $-1$ .



Таблица 4

**Характеристики и свойства атомов элементов второго периода,  
образованных ими простых веществ и соединений**

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент и заряд ядра атома	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Радиус атома, нм	0,159	0,104	0,078	0,062	0,052	0,045	0,040	0,035
Относительная электроотрицательность	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	—
Свойства простого вещества	Щелочной металл	Металл	Неметалл	Неметалл	Неметалл	Активный неметалл	Очень активный неметалл	Благородный газ



Окислительно-восстановительные свойства простого вещества	Сильный восстановитель	Восстановитель	Очень слабый окислитель	Слабый окислитель	Окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель	Химически инертен
Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида	+1 $\text{Li}_2\text{O}$ основный оксид  $\text{LiOH}$ сильное основание	+2 $\text{BeO}$ амфотерный оксид  $\text{Be(OH)}_2$ амфотерный гидроксид	+3 $\text{B}_2\text{O}_3$ кислотный оксид  $\text{H}_3\text{BO}_3$ очень слабая кислота	+4 $\text{CO}_2$ кислотный оксид  $\text{H}_2\text{CO}_3$ слабая кислота	+5 $\text{N}_2\text{O}_5$ кислотный оксид  $\text{HNO}_3$ сильная кислота	—	—	—
Термическая устойчивость газообразного водородного соединения	—	—	—	-4 $\text{CH}_4$	-3 $\text{NH}_3$ не очень устойчивое	-2 $\text{H}_2\text{O}$ устойчивое	-1 $\text{HF}$ очень устойчивое	—
Свойства водного раствора газообразного водородного соединения	—	—	—	—	Основные	Амфотерные	Кислотные	—

Примечание. Устойчивость  $\text{CH}_4$  рассматривают в курсе органической химии.



## БОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ

В четвертом и пятом периодах между *s*- и *p*-элементами расположены десять *d*-элементов, в атомах которых заполняются *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня, а структура внешнего уровня остается неизменной. Предвнешний уровень расположен ближе к ядру атома и поэтому деформируется (сжимается) в меньшей степени. Это приводит к более медленному уменьшению радиусов атомов (табл. 5).

Таблица 5

### Изменение радиусов атомов *d*-элементов

Группа	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент	$^{22}\text{Ti}$	$^{23}\text{V}$	$^{24}\text{Cr}$	$^{25}\text{Mn}$	$^{26}\text{Fe} - ^{28}\text{Ni}$
Радиус атома, нм	0,148	0,140	0,145	0,128	0,123 — 0,114

Следствием медленного изменения радиусов атомов и одинакового числа электронов на внешнем уровне является такое же медленное возрастание электроотрицательности, а также медленное убывание металлических и восстановительных свойств простых веществ, образованных атомами этих элементов. Так, в четном ряду четвертого периода химические элементы от калия до марганца образуют простые вещества — активные металлы, от железа до никеля — металлы средней активности (сравните с элементами второго периода, где третий элемент — бор — уже неметалл). Высшая степень окисления увеличивается от +1 у калия до +7 у марганца; у следующих элементов она понижается до +2 у цинка, а затем снова увеличивается от +3 у галлия до +7 у брома. Такая же закономерность наблюдается и в пятом периоде. Но начиная с III группы нечетного ряда в рассматриваемых периодах свойства элементов и их соединений изменяются так же, как и в малых периодах, так как в атомах начинает заполняться внешний уровень.

Таким образом, структура энергетических уровней атомов определяет свойства элементов и образуемых ими веществ (в большей степени свойства зависят от строения внешнего уровня, в меньшей — от строения предвнешнего).



Из ранее сказанного можно сделать следующие выводы:

- ♦ начало каждого периода совпадает с началом заполнения электронами нового энергетического уровня в атомах элементов;
- ♦ каждый период начинается элементом, образующим щелочной металл, а заканчивается элементом, образующим благородный газ. Исключение — первый период, который начинается водородом;
- ♦ *свойства простых веществ и соединений элементов периодически повторяются, потому что периодически повторяются электронные конфигурации атомов.* В этом заключается физический смысл периодического закона.

#### ГЛАВНЫЕ ПОДГРУППЫ

Изменение характеристик и свойств атомов элементов и их соединений в главных подгруппах рассмотрим на примере главных подгрупп II и VII групп (табл. 6 и 7).

Таблица 6

#### Характеристики и свойства атомов элементов главной подгруппы II группы и их соединений

Элемент и заряд ядра атома	Строение внешнего энергетического уровня	Радиус атома, нм	Относительная электроотрицательность	Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида	
${}_4\text{Be}$	$2s^2$	0,104	1,47	BeO амфотерный оксид	$\text{Be}(\text{OH})_2$ амфотерный гидроксид
${}_{12}\text{Mg}$	$3s^2$	0,148	1,23	MgO основный оксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ основание средней силы
${}_{20}\text{Ca}$	$4s^2$	0,169	1,04	CaO основный оксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ сильное основание
...	...	...	...	...	
${}_{56}\text{Ba}$	$6s^2$	0,206	0,97	BaO основный оксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ сильное основание



Таблица 7

**Характеристики и свойства атомов элементов  
главной подгруппы VII группы и их соединений**

Элемент и заряд ядра атома	Строение внешнего энергети- ческого уровня	Радиус атома, нм	Относи- тельная электро- отрица- тельность	Устойчивость газообразного водородного соединения	Свойства водно- го раствора газообразного водородного соединения
${}_9\text{F}$	$2s^2 2p^5$	0,040	4,0	HF очень устойчивое	HF кислота средней силы
${}_{17}\text{Cl}$	$3s^2 3p^5$	0,073	2,83	HCl устойчивое	HCl сильная кислота
${}_{35}\text{Br}$	$4s^2 4p^5$	0,085	2,74	HBr менее устойчивое	HBr сильная кислота
${}_{53}\text{I}$	$5s^2 5p^5$	0,105	2,21	HI мало- устойчивое	HI сильная кислота


Итак, в главных подгруппах с увеличением заряда ядра (сверху вниз):

- ♦ число электронов на внешнем уровне атома не изменяется; оно равно номеру группы;
- ♦ радиусы атомов возрастают, так как увеличивается число занятых электронами энергетических уровней, поэтому прочность связи электронов внешнего уровня с ядром уменьшается;
- ♦ относительная электроотрицательность уменьшается;
- ♦ металлические и восстановительные свойства простых веществ, образуемых атомами этих элементов, возрастают;
- ♦ неметаллические и окислительные свойства простых веществ, образуемых атомами этих элементов, уменьшаются;
- ♦ основные свойства оксидов и гидроксидов возрастают;
- ♦ кислотные свойства оксидов и гидроксидов убывают;
- ♦ устойчивость газообразных водородных соединений уменьшается;
- ♦ кислотные свойства растворов газообразных водородных соединений усиливаются.



Рассмотрев изменение свойств простых веществ и соединений элементов в двух направлениях (горизонтальное и вертикальное), можно сделать вывод, что *свойства простого вещества и соединений элемента являются усредненными между свойствами веществ, образованных окружающими его элементами.*

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Объясните сходство в свойствах атомов химических элементов и образуемых ими простых веществ:
  - щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs;
  - галогенов F, Cl, Br, I.Укажите характерные свойства щелочных металлов и галогенов.
- Определите, у какого вещества из пары веществ, формулы которых приведены ниже, сильнее выражены свойства:
  - восстановительные — K или Ca, Mg или Ca, Ca или Zn;
  - окислительные — Si или S, S или Se, P или As;
  - основные —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;
  - кислотные —  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$ ;
  - кислотные —  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  или  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$  или  $\text{HI}$ .
- Охарактеризуйте элемент с порядковым номером 17, исходя из его положения в Периодической системе химических элементов и строения атома по плану:
  - химический символ и название элемента;
  - атомный номер, номера периода и группы, подгруппа;
  - заряд и состав ядра атома (массовое число 37);
  - электронная формула атома, электронное семейство;
  - формула и свойства простого вещества (металлические или неметаллические);
  - формулы высшего оксида и гидроксида, газообразного водородного соединения и их свойства (основные, кислотные или амфотерные).
-  Формула высшего оксида элемента с электронной конфигурацией атома  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ :
  - $\text{ЭO}_3$ ;
  - $\text{Э}_2\text{O}_7$ ;
  - $\text{ЭO}_2$ ;
  - $\text{Э}_2\text{O}_5$ .



## Химическая связь

**Химическая связь** — это силы взаимодействия, удерживающие частицы друг около друга. В образовании химических связей могут принимать участие атомы, молекулы или ионы. Между ними возникают силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

В зависимости от механизма образования химической связи и характера распределения электронной плотности между химически связанными атомами различают несколько типов химической связи: ковалентную, ионную, металлическую и водородную.

### § 5

#### КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

**Ковалентная связь** — это химическая связь, возникающая в результате образования электронных пар, общих для взаимодействующих атомов. Ковалентная связь может образоваться по обменному и донорно-акцепторному механизмам.

**Обменный механизм образования связи** — это механизм, при котором каждый атом предоставляет на образование общей электронной пары по одному неспаренному электрону:



неспаренные  
электроны

общая (поделенная)  
пара электронов

В структурной формуле общую пару электронов обозначают черточкой ( $A-B$ ), а в электронной — точками ( $A : B$ ).

Обменный механизм возникновения ковалентной связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода из атомов (рис. 4).



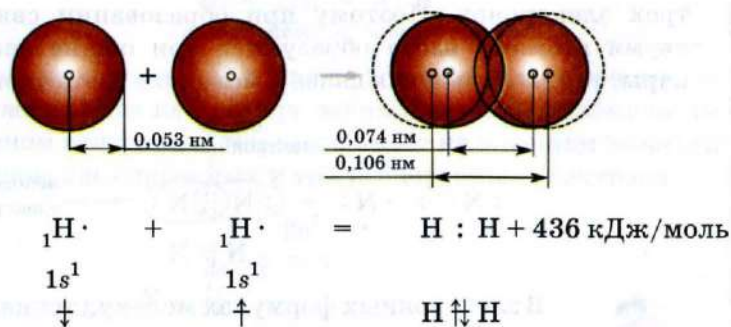


Рис. 4. Схема образования молекулы водорода

Представим себе, что два атома водорода находятся на большом расстоянии друг от друга. В этом положении они не взаимодействуют. При сближении атомов между ними возникают электростатические силы двух типов: силы притяжения между положительно заряженным ядром одного атома и электронным облаком другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами обоих атомов. Расчеты показывают, что при сближении атомов до определенного расстояния преобладают силы притяжения. В результате происходит перекрывание электронных облаков атомов, сопровождающееся уменьшением энергии системы и образованием общего облака, которое обладает повышенной электронной плотностью в пространстве между ядрами. Однако при дальнейшем сближении атомов силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения. Энергия системы при этом резко возрастает. Наиболее устойчивое состояние достигается, когда силы притяжения и отталкивания уравниваются. Экспериментально установлено, что расстояние между ядрами атомов водорода в этот момент меньше суммы радиусов взаимодействующих атомов (0,106 нм) и составляет 0,074 нм.

*Связь тем прочнее, чем больше перекрываются облака.*

При образовании ковалентной связи каждый атом приобретает заверченный энергетический уровень.



Ковалентные связи могут быть одинарными, двойными, тройными. Это определяется числом электронов, недостающих до завершения энергетического уровня атома. Так, азот находится в главной подгруппе V группы. На внешнем уровне атома азота пять электронов, следовательно, до устойчивой конфигурации ему не хватает



трех электронов. Поэтому при образовании связи между двумя атомами азота образуются три общие электронные пары, т. е. ковалентная связь в молекуле азота тройная:

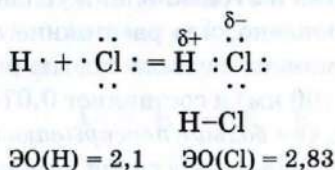


В электронных формулах молекул точками обозначают все валентные электроны, в том числе и не участвующие в образовании связи.

Ковалентная связь может образоваться между атомами с одинаковой и различной электроотрицательностью, поэтому различают неполярную и полярную ковалентную связь.

**Ковалентная неполярная химическая связь** образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью. В таких молекулах ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) общие электронные пары, которые образуют связь, в равной степени принадлежат обоим соединяющимся атомам.

**Ковалентная полярная химическая связь** образуется между атомами, которые незначительно отличаются по электроотрицательности. В таких молекулах ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ) общая электронная пара, которая образует связь, смещается к атому более электроотрицательного элемента, на атомах возникают частичные заряды  $\delta$ :



Чем больше разность электроотрицательностей атомов элементов, тем выше абсолютное значение заряда и тем более полярна ковалентная связь.

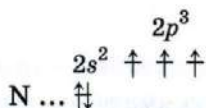
**Донорно-акцепторный механизм образования связи** — это механизм, при котором один атом (донор) предоставляет неподеленную пару электронов, а другой (акцептор) — свободную орбиталь:



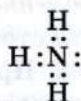


донор    акцептор    ковалентная связь

Образование химической связи по донорно-акцепторному механизму рассмотрим на примере взаимодействия молекулы аммиака с ионом водорода. Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона:



При образовании молекулы аммиака неспаренные  $2p$ -электроны атома азота образуют по обменному механизму три электронные пары с электронами трех атомов водорода. У атома азота остается неподделенная пара электронов, поэтому молекула аммиака может служить донором электронов:



Ион водорода (например, образовавшийся при диссоциации воды или кислоты) имеет свободную орбиталь, поэтому является акцептором электронов. При сближении молекулы аммиака с ионом водорода неподделенная электронная пара азота взаимодействует со свободной орбиталью иона водорода и становится общей для атомов азота и водорода:



В результате образуется четвертая ковалентная связь N—H. Связь, образовавшаяся по донорно-акцепторному механизму, не отличается по своим свойствам от ковалентной связи, образованной по обменному механизму.

Степень окисления атома азота в ионе аммония  $NH_4^+$ , как и в молекуле аммиака  $NH_3$ , равна  $-3$ , а валентность увеличилась с III до IV.



## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расположите формулы молекул в порядке убывания полярности связи:  $F_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $BeH_2$ .

**Т** 2. Ковалентной полярной связью связаны частицы в:  
а) азоте; б) графите; в) магнии; г) сероводороде.

## § 6

### ВАЛЕНТНОСТЬ И ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМА. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

#### ВАЛЕНТНОСТЬ

**Валентность** — это способность атомов образовывать определенное число ковалентных связей.

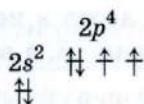
Если связь образуется по обменному механизму, то валентность и валентные возможности атома элемента определяются числом неспаренных электронов. При затрате некоторой энергии в атомах многих элементов увеличивается число неспаренных электронов — атом переходит из основного состояния в возбужденное.

Спаренные валентные электроны при возбуждении могут разъединяться при наличии свободных орбиталей на том же уровне, т. е. **валентное возбуждение атома** (далее **возбуждение**) — это переход валентных электронов с одной орбитали на другую в пределах того же энергетического уровня.

Доказано, что энергия, затраченная на распаривание электронов и их переход на свободные орбитали в пределах одного энергетического уровня, как правило, компенсируется энергией образования новых химических связей. В противном случае возбуждение атома энергетически невыгодно.

Рассмотрим возможные валентности атомов кислорода и серы.

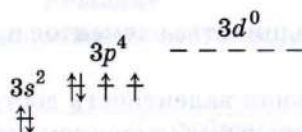
**Кислород** — элемент главной подгруппы VI группы. Электронная формула атома кислорода —  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Валентные электроны —  $2s^2 2p^4$ :



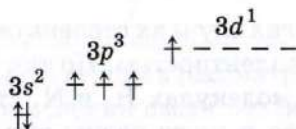


Из схемы следует, что в основном состоянии в атоме кислорода два неспаренных электрона, следовательно, кислород двухвалентен. Атомы кислорода не имеют свободных орбиталей на втором энергетическом уровне (на нем только два подуровня:  $2s$  и  $2p$ ), поэтому спаренные электроны разъединить нельзя. Значит, кислород может проявлять валентность, равную двум (II).

Сера, как и кислород, — элемент главной подгруппы VI группы. Электронная формула атома серы —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Валентные электроны —  $3s^2 3p^4$ :



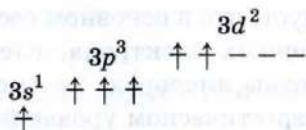
Из схемы следует, что в основном состоянии в атоме серы два неспаренных электрона, следовательно, сера двухвалентна. Но в отличие от атома кислорода валентные электроны атома серы расположены на третьем энергетическом уровне, где имеются три подуровня:  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ . Из этих трех подуровней электронами заполнены только подуровни  $3s$  и  $3p$ , а  $3d$ -подуровень с пятью орбиталями свободен. В связи с этим возможно возбуждение атома серы, который поэтому, в отличие от атома кислорода, может проявлять переменную валентность. В атоме серы две пары спаренных электронов. При поглощении определенной энергии возможно распаривание одной из пар электронов — переход одного  $3p$ -электрона в  $3d$ -состояние:



В результате этого общее число неспаренных электронов увеличивается до четырех. В таком состоянии атом серы четырехвалентен (IV).

При поглощении дополнительной энергии распаривается и вторая пара электронов — один  $3s$ -электрон переходит в  $3d$ -состояние:





В результате этого общее число неспаренных электронов увеличивается до шести — атом серы шестивалентен. Итак, возможные валентности атома серы: II, IV, VI.

Из приведенных примеров следует:

- ♦ при определении валентности не учитывается полярность образовавшихся связей, следовательно, *валентность не имеет знака*;
- ♦ атомы большинства элементов проявляют переменную валентность;
- ♦ максимальная валентность достигается атомами многих элементов лишь в возбужденном состоянии.

## СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ



**Степень окисления** — это условный заряд атома в соединении, который вычисляют, исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов.

При определении значения степени окисления не учитывают, в какой мере электроны смещаются при образовании химических связей — частично (полярная связь  $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$ ) или почти полностью (ионная связь  $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$ ).

Из приведенного определения следует, что *степень окисления в отличие от валентности может иметь положительное, отрицательное и нулевое значения*.



Во многих случаях степень окисления численно совпадает с валентностью. Но так бывает не всегда. Например, в молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  степени окисления атомов водорода и азота равны нулю, а валентности соответственно — I и III, так как атом водорода предоставляет один электрон на образование связи, а атом азота — три:



В связи с этим при определении степени окисления атома в соединении рекомендуется в структурных формулах электронные пары, которые в равной мере принадлежат двум атомам, изобра-



жать черточкой, а те, которые смещены к атому более электроотрицательного элемента, — стрелкой. Например, в молекуле пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  степень окисления кислорода равна  $-1$ , а валентность — II:



**Задание.** Определите степени окисления атома углерода и его валентности в угольной кислоте  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , метиловом спирте  $\text{CH}_3\text{OH}$ , муравьиной кислоте  $\text{HCOOH}$ , формальдегиде  $\text{HCHO}$ .

### Решение

Для удобства этапы выполнения этого задания представим в виде табл. 8.

Таблица 8

Формула соединения		Степень окисления атома углерода	Валентность атома углерода
молекулярная	структурная		
$\overset{+1}{\text{H}} \overset{x-2}{\text{C}} \overset{-2}{\text{O}_3}$ $\text{H}_2\text{CO}_3$	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	+4	IV
$\overset{x+1-2+1}{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \downarrow \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}-\text{H} \\ \uparrow \\ \text{H} \end{array}$	-2	IV
$\overset{+1}{\text{H}} \overset{x-2}{\text{C}} \overset{-2}{\text{O}_2} \overset{+1}{\text{H}}$ $\text{HCOOH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	+2	IV
$\overset{+1}{\text{H}} \overset{x+1-2}{\text{C}} \overset{0}{\text{O}} \overset{+1}{\text{H}}$ $\text{HCHO}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0	IV

Итак, валентность атома углерода в рассматриваемых соединениях равна IV, а степень окисления имеет различные значения.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите валентности и степени окисления атома азота по формулам:  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{KNO}_2$ .  
При выполнении задания составьте таблицу, аналогичную табл. 8.
2. Составьте электронные формулы атомов азота, брома, кремния и определите возможные валентности атомов этих элементов.



## ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Основные характеристики ковалентной связи — ее энергия и длина.

**Энергия связи** — это количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи. Энергия связи служит мерой прочности связи, от нее во многом зависит реакционная способность вещества. Выражают ее в килоджоулях на моль (кДж/моль). Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Например, связь O—H (459 кДж/моль) в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  более прочная, чем связь N—H (386 кДж/моль) в молекуле  $\text{NH}_3$ .

**Длина связи** — это расстояние между ядрами атомов в молекуле. Например, длина связи в молекуле  $\text{Cl}_2$  равна 0,198 нм, а в молекуле  $\text{H}_2$  — 0,074 нм.

Энергия и длина связи взаимосвязаны.

Длина и энергия связи определяются радиусами атомов и степенью перекрывания их электронных облаков. Например, в молекулах галогеноводородов по мере увеличения радиуса атома галогена длина его химической связи с водородом возрастает, а ее энергия уменьшается (табл. 9).

Таблица 9

Длина и энергия связей в молекулах галогеноводородов

Связь	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
H—F	0,092	536
H—Cl	0,128	432
H—Br	0,142	360
H—I	0,162	299

С увеличением числа связей между атомами в молекуле длина связи уменьшается, а ее энергия увеличивается (табл. 10).

Таблица 10

Длина и энергия одинарной и кратной связей в молекулах  $\text{F}_2$  и  $\text{N}_2$

Молекула	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
F—F	0,141	159
$\text{N}\equiv\text{N}$	0,109	946



Химические связи, образованные более чем одной электронной парой, называют **кратными**. Они могут быть двойными, тройными.

Ковалентная связь обладает специфическими свойствами: насыщенностью и направленностью.

**Насыщаемость ковалентной связи** — это способность атомов образовывать определенное ограниченное число связей. Она определяется числом валентных орбиталей. Например, атом водорода может образовать только одну ковалентную связь, атомы азота, углерода — не более четырех связей и т. д. Благодаря насыщенности ковалентных связей молекулы и ионы имеют определенный состав:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_4$  и др.

**Направленность ковалентной связи.** Поскольку орбитали имеют разное направление в пространстве (кроме  $s$ -орбиталей) и различную форму, они перекрываются в разном направлении и разными способами. В зависимости от направления перекрывания орбиталей образуются молекулы различной геометрической формы (см. § 8). В зависимости от способа перекрывания орбиталей различают сигма( $\sigma$ )- и пи( $\pi$ )-связи.

**$\sigma$ -Связь** возникает при перекрывании орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Она образуется при перекрывании двух  $s$ -орбиталей,  $s$ - и  $p$ - или двух  $p$ -орбиталей (рис. 5). Все одинарные связи являются  $\sigma$ -связями.

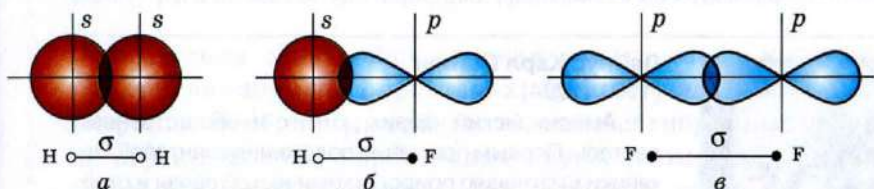


Рис. 5. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\sigma$ -связей

**$\pi$ -Связь** возникает при перекрывании атомных орбиталей по обе стороны от оси, соединяющей ядра атомов. В ее образовании могут участвовать только  $p$ - (рис. 6) и  $d$ -орбитали. При образовании  $\pi$ -связи перекрывание орбиталей меньше, чем в случае образования  $\sigma$ -связи, поэтому  $\pi$ -связь, как правило, менее прочна и ее энергия меньше энергии  $\sigma$ -связи.

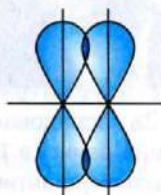


Рис. 6. Боковое перекрывание  $p$ -орбиталей при образовании  $\pi$ -связи



## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. Прочность связи увеличивается в ряду:  
а)  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ ; б)  $\text{NH}_3-\text{PH}_3$ ; в)  $\text{CS}_2-\text{CO}_2$ ; г)  $\text{N}_2-\text{O}_2$ .
- Т** 2. Наименьшая длина связи в молекуле:  
а)  $\text{H}_2\text{S}$ ; б)  $\text{SF}_6$ ; в)  $\text{SO}_2$ ; г)  $\text{SO}_3$ .

## § 8

### ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ\*

#### ПОНЯТИЕ ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Часто в образовании химических связей одного атома участвуют электроны, которые находятся в различных состояниях, например один на  $s$ -, другой — на  $p$ -орбиталях. Энергия и форма  $s$ - и  $p$ -орбиталей различна, поэтому можно было бы ожидать, что прочность этих связей окажется различной. Но опыт показывает, что они равноценны. Это явление объясняет теория гибридизации, предложенная американским ученым Л. Полингом в 1931 г.



**Лайнус Карл Полинг**  
(1901–1994)

Американский физик, химик и общественный деятель. Первым применил положения квантовой механики к изучению природы химической связи и строения молекул. Он выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей и создал шкалу электроотрицательности химических элементов, разработал представления о строении полипептидной цепи в белках и первым высказал мысль о ее спиральной структуре.

За исследования природы и определение структуры сложных соединений Полингу в 1954 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. За активную антивоенную деятельность в 1962 г. он стал лауреатом Нобелевской премии мира.

\* Этот материал подлежит изучению при нагрузке два часа в неделю, но не включается в требования к уровню подготовки учащихся.



**Гибридизация** — это смешение близких по энергии атомных орбиталей разной формы, вследствие которого образуются гибридные орбитали, одинаковые по форме и энергии.

При гибридизации происходит изменение формы и энергии атомных орбиталей и вместо неравноценных, например  $s$ - и  $p$ -орбиталей, образуются гибридные орбитали, которые имеют одинаковую энергию и форму. Гибридные орбитали асимметричны и сильно вытянуты по одну сторону от ядра. В перекрывании с другими орбиталями участвуют только более вытянутые части гибридных орбиталей. Число гибридных орбиталей равно числу исходных. Так, при гибридизации одной  $s$ - и одной  $p$ -орбиталей ( $sp$ -гибридизация) возникают две гибридные орбитали, расположенные относительно друг друга под углом  $180^\circ$  (рис. 7).

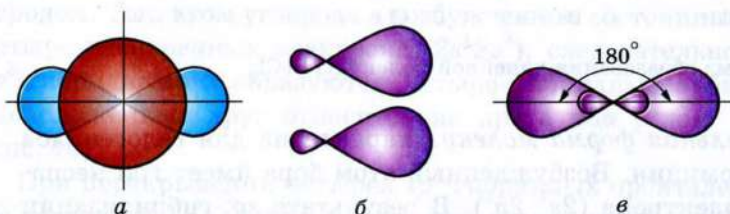


Рис. 7.  $sp$ -Гибридизация орбиталей: а —  $s$ - и  $p$ -орбитали; б — две  $sp$ -орбитали; в — расположение  $sp$ -гибридных орбиталей в пространстве

Химическая связь, образованная электронами, которые находятся на гибридных орбиталях, прочнее связи с участием электронов негибридных орбиталей, так как гибридные орбитали перекрываются с орбиталями других атомов в большей степени. Гибридные орбитали образуют только  $\sigma$ -связи.

#### ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ

Атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и их пространственная ориентация определяют геометрическую форму молекул.

Связи в молекулах линейной формы образуются при перекрывании:

- ♦ двух  $s$ -орбиталей ( $s-s$ -связь), например  $H_2$  (см. рис. 5а);
- ♦  $s$ - и  $p$ -орбиталей ( $s-p$ -связь):  $HF$ ,  $HCl$  и др. (см. рис. 5б);
- ♦ двух  $p$ -орбиталей ( $p-p$ -связь):  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и т. д. (см. рис. 5в).



Молекулы линейной формы образуют также атомы некоторых элементов II группы с атомами водорода или галогенов ( $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeF}_2$ ). Рассмотрим образование молекулы  $\text{BeCl}_2$ . Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет два неспаренных электрона ( $2s^1 2p^1$ ). При образовании связей происходит  $sp$ -гибридизация, образуются две  $sp$ -гибридные орбитали, расположенные друг относительно друга под углом  $180^\circ$  (см. рис. 7). Две  $sp$ -гибридные орбитали атома бериллия перекрываются с одноэлектронными  $3p$ -орбиталями двух атомов хлора, в результате образуется молекула линейной формы (рис. 8).

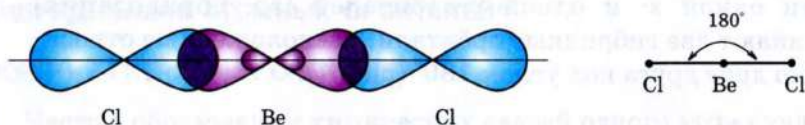


Рис. 8. Схема образования линейной молекулы  $\text{BeCl}_2$

Треугольная форма молекул характерна для галогенидов бора, алюминия. Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона ( $2s^1 2p^2$ ). В результате  $sp^2$ -гибридизации образуются три  $sp^2$ -гибридные орбитали, которые лежат в одной плоскости и ориентированы под углом  $120^\circ$  друг к другу (рис. 9).

При взаимодействии бора с хлором три  $sp^2$ -гибридные орбитали атома бора перекрываются с одноэлектронными  $3p$ -орбиталями трех атомов хлора, в результате образуется молекула, имеющая форму плоского треугольника.

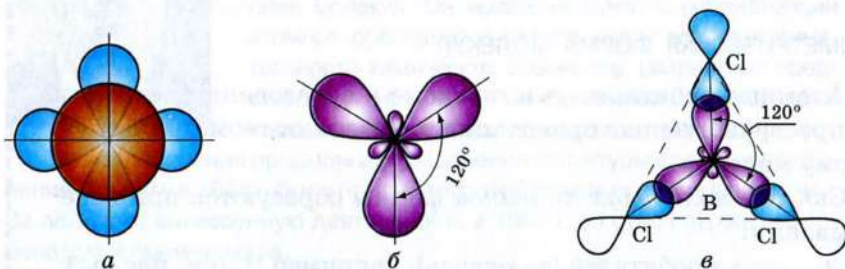


Рис. 9.  $sp^2$ -Гибридизация орбиталей: а — одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали; б — три  $sp^2$ -гибридные орбитали; в — схема образования плоской треугольной молекулы  $\text{BCl}_3$



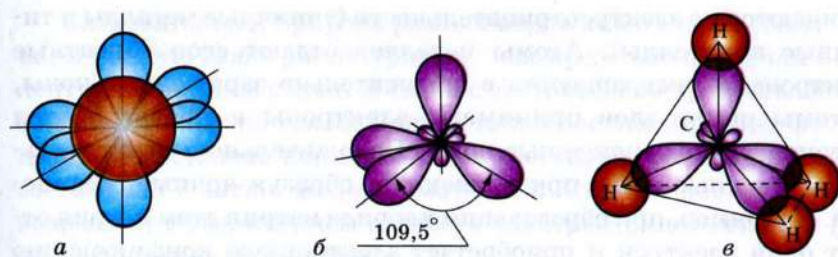


Рис. 10.  $sp^3$ -Гибридизация орбиталей: а — одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали; б — четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали; в — схема образования тетраэдрической молекулы  $\text{CH}_4$

Тетраэдрическая форма молекул характерна для соединений элементов главной подгруппы IV группы с галогенами, водородом. Так, атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона ( $2s^1 2p^3$ ), следовательно, при  $sp^3$ -гибридизации образуются четыре гибридные орбитали, расположенные друг относительно друга под углом  $109,5^\circ$  (рис. 10).

При перекрывании четырех  $sp^3$ -гибридных орбиталей атома углерода с  $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода образуется молекула метана, которая имеет форму тетраэдра.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Определите элементы, атомам которых соответствуют электронные конфигурации валентных электронов  $2s^2 2p^2$  и  $3s^2 3p^5$ . Напишите формулу молекулы, образованной атомами этих элементов. Определите тип химической связи в этой молекуле, составьте ее электронную формулу и изобразите схему перекрывания атомных орбиталей.

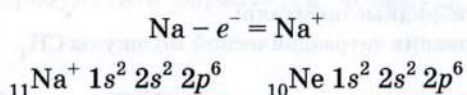
## § 9

### ИОННАЯ СВЯЗЬ

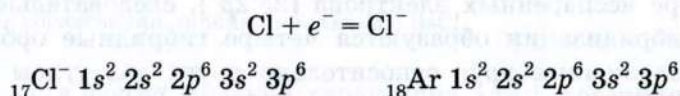
**Ионная связь** — это связь между противоположно заряженными ионами, осуществляемая электростатическим притяжением. Она образуется между элементами, атомы которых резко



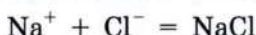
отличаются по электроотрицательности (типичные металлы и типичные неметаллы). Атомы металлов отдают свои валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, а атомы неметаллов принимают электроны и превращаются в отрицательно заряженные ионы. Положительно и отрицательно заряженные ионы притягиваются, образуя ионные соединения. Например, при образовании хлорида натрия атом натрия отдает один электрон и приобретает электронную конфигурацию атома стоящего перед ним благородного газа:



Атом хлора принимает этот электрон и приобретает электронную конфигурацию атома стоящего за ним благородного газа:



Между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  возникают силы электростатического притяжения, в результате чего и образуется ионное соединение — хлорид натрия:



Согласно современной теории химической связи, механизм образования ионной связи такой же, как и ковалентной (перекрывание электронных облаков), но с последующим переходом общей электронной пары к атому более электроотрицательного элемента (рис. 11).

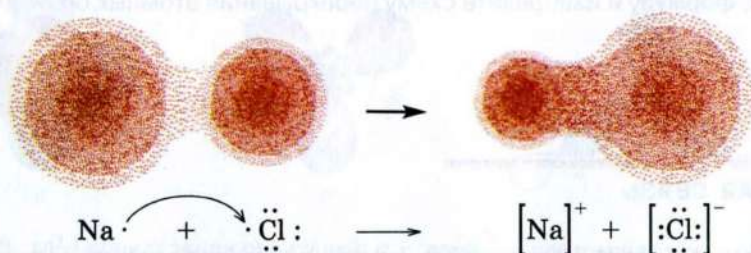


Рис. 11. Механизм образования ионной связи.

Ион  $\text{Na}^+$  меньше атома натрия, ион  $\text{Cl}^-$  больше атома хлора



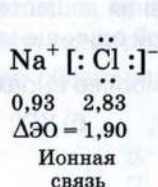
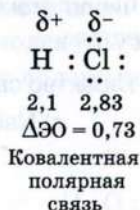
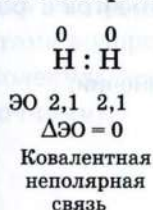
Следовательно, природа разных видов химической связи еди-на, и ионную связь рассматривают как предельный случай ковалентной полярной связи. В связи с этим введено представление о *степени ионности связи*. Даже в таком соединении, как фторид цезия CsF, степень ионности связи составляет только 89%, т. е. *соединений с чисто ионной связью нет*. Степень ионности связи возрастает с увеличением разности электроотрицательности (ЭО) образующих ее атомов (табл. 11).

Таблица 11

Степень ионности связи

Разность ЭО атомов	Степень ионности связи, %
0	0
0,5	6
1,0	22
1,5	44
<b>1,7</b>	<b>50</b>
2,0	63
2,5	79
3,0	89

При разности ЭО больше 1,7 связи между атомами химических элементов относят к ионным, а при меньшей — к ковалентным полярным:



*Ионная связь, в отличие от ковалентной, не обладает направленностью*. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве, поэтому взаимодействие между ионами осуществляется одинаково, независимо от направления.

Кроме того, взаимодействие двух противоположно заряженных ионов не приводит к полной компенсации их силовых



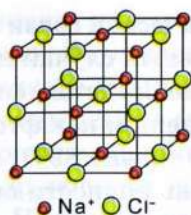


Рис. 12. Кристаллическая решетка хлорида натрия

полей, они сохраняют способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Поэтому ионная связь *не обладает насыщенностью*. Следствием таких особенностей ионной связи является соединение ионов в ионную кристаллическую решетку. Например, в кристалле хлорида натрия каждый ион  $\text{Na}^+$  окружен ионами  $\text{Cl}^-$  и наоборот (рис. 12). Весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов натрия и хлора. Из кристалла невозможно выделить отдельные молекулы, поэтому для ионных соединений, находящихся в твердом состоянии, понятие «молекула» является условным. В этом случае более корректно говорить *формульная единица вещества*. Например, формульная единица хлорида натрия —  $\text{NaCl}$ . Молекулы же хлорида натрия  $\text{NaCl}$  образуются только в газообразном состоянии.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Из приведенных формул соединений выпишите формулы веществ с ионной связью:  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Составьте схемы образования веществ и укажите число атомов всех элементов в формульной единице каждого вещества.
- Наиболее выражен ионный характер связи в соединении:  
а)  $\text{HCl}$ ;      б)  $\text{KCl}$ ;      в)  $\text{LiCl}$ ;      г)  $\text{NaCl}$ .

## § 10

### ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ\*

Образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, атом которого состоит из протона и электрона.

\* В непрофильных классах профилированных школ этот раздел подлежит изучению, но не включается в требования к уровню подготовки выпускников.



В соединениях водорода с атомами сильно электроотрицательных элементов (*фтор, кислород, азот*) на атоме водорода возникает частичный положительный заряд. Такой атом может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома более электроотрицательного элемента соседней молекулы, в результате между молекулами возникает дополнительная межмолекулярная водородная связь\*.

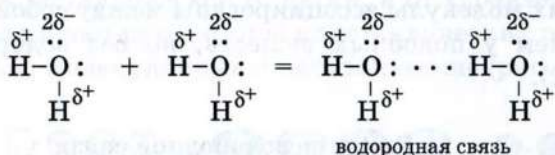
**Водородная связь** — это связь, которая образуется между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом сильно электроотрицательного элемента другой молекулы.

Чем больше электроотрицательность элемента, с которым соединяется атом водорода, тем больше энергия водородной связи.

Водородная связь более характерна для соединений фтора и кислорода, менее — для соединений азота. Образование водородной связи приводит к *ассоциации* (соединению) молекул.

Способностью к ассоциации обладают молекулы как неорганических, так и органических соединений (вода, аммиак, спирты и др.).

Рассмотрим образование водородной связи между двумя молекулами воды. В молекуле воды связь О–Н сильно полярная. На атоме кислорода сосредоточен отрицательный заряд, а на атомах водорода — положительный. Это приводит к притяжению атома водорода одной молекулы воды к атому кислорода другой молекулы — возникает водородная связь (ее обозначают тремя точками):



В кристаллах льда, снега каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя соседними — за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома

\* Водородная связь может быть и внутримолекулярной. С такой связью вы познакомитесь при изучении органической химии.



кислорода (рис. 13). В результате образуется ажурная (с большими пустотами) структура льда. Из-за этого плотность льда меньше, чем плотность воды (рис. 14).

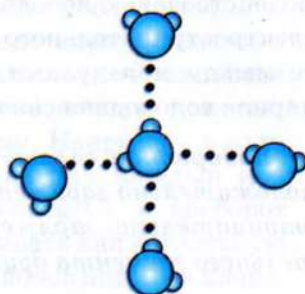
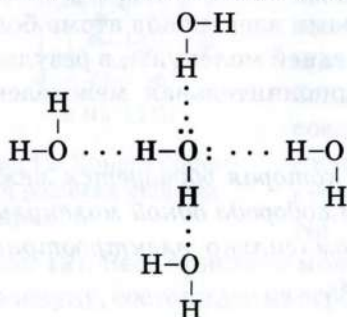


Рис. 13. Структура льда

Следовательно, образование водородной связи обусловлено как электростатическим, так и донорно-акцепторным взаимодействием.



Рис. 14. Лед плавает в воде

Водородная связь, как и ковалентная, имеет направленность в пространстве и насыщаемость.

Длина водородной связи больше длины обычной ковалентной связи, энергия — в 10–20 раз меньше. В связи с этим водородные связи малоустойчивы и довольно легко разрываются (например, при таянии льда и кипении воды). Но на разрыв этих связей требуется дополнительная энергия, поэтому температуры плавления и кипения веществ, в которых молекулы ассоциированы между собой, оказываются выше, чем у подобных веществ, но без водородных связей (табл. 12).

Таблица 12

**Влияние водородной связи  
на температуры плавления и кипения веществ**

Вещество	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Вещество	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
HF	-83,36	+19,52	H <sub>2</sub> O	0	+100,00
HCl	-114,00	-85,08	H <sub>2</sub> S	-85,54	-60,35



Между молекулами фтороводорода и воды образуются водородные связи, а между молекулами хлороводорода и сероводорода — практически нет.

Водородная связь служит причиной некоторых важных особенностей воды — вещества, которое играет огромную роль в процессах, протекающих в живой и неживой природе. Она в значительной мере определяет свойства и таких биологически важных веществ, как белки и нуклеиновые кислоты, а поэтому играет важную роль в химии жизненных процессов.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

**Т** 1. Энергия водородной связи увеличивается в ряду:

- а)  $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}-\text{NH}_3$ ;      в)  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ ;  
б)  $\text{NH}_3-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ ;      г)  $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ .

**Т** 2. Наибольшее значение имеет энергия водородной связи между молекулами:

- а)  $\text{HCl}$ ;      б)  $\text{HF}$ ;      в)  $\text{NH}_3$ ;      г)  $\text{H}_2\text{O}$ .

## § 11

### ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Вам известно, что большинство твердых веществ имеют кристаллическое строение. В зависимости от вида частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: ионные, атомные, молекулярные и металлические (рис. 15).

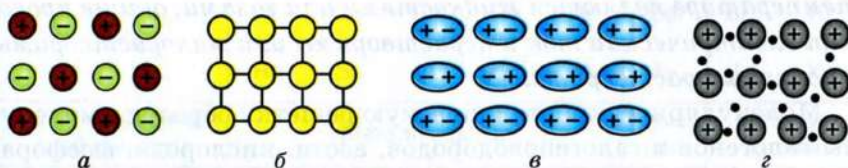


Рис. 15. Основные типы кристаллических решеток:

а — ионная; б — атомная; в — молекулярная; г — металлическая



В узлах **ионных кристаллических решеток** находятся, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы (рис. 15а), связанные электростатическими силами взаимодействия (ионная связь). Ионную решетку имеют кристаллы большинства солей, некоторых оксидов и гидроксидов. Ионы, составляющие решетку, могут быть как простыми ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), так и сложными ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Связи между ионами в кристалле прочные, поэтому *вещества с ионной решеткой обладают высокой твердостью и термостойкостью, они тугоплавки и малолетучи, в твердом состоянии не проводят электрический ток и тепло, диссоциируют в полярных растворителях (исключение — оксиды), их растворы и расплавы электропроводны.*

В узлах **атомных решеток** находятся атомы (рис. 15б), которые связаны ковалентной связью. К таким веществам относятся некоторые простые вещества, например алмаз, кремний, германий, бор, а также сложные вещества, такие, как кварц, карбид кремния и др. По прочности атомные решетки превосходят ионные. Вследствие этого *вещества с атомными кристаллическими решетками обладают более высокой твердостью, тугоплавкостью, они не проводят тепло и электрический ток (германий и кремний — полупроводники) и практически не растворимы ни в каких растворителях.*

В узлах **молекулярных решеток** находятся молекулы (полярные или неполярные), состоящие из атомов, связанных ковалентной полярной или ковалентной неполярной связью. В кристалле эти молекулы связаны друг с другом слабыми (по сравнению с ионной и ковалентной связями) межмолекулярными силами (рис. 15в). Поэтому *вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления и кипения, высокую летучесть, многие из них при комнатной температуре являются жидкостями или газами, они не проводят электрический ток и нерастворимы или малорастворимы в полярных растворителях.*

Молекулярную кристаллическую решетку образуют молекулы галогенов и галогеноводородов, азота, кислорода, фосфора, серы, благородных газов (их молекулы одноатомные), водорода, воды, аммиака, углекислого газа («сухой лед») и боль-



шинства органических соединений (твердый метан, бензол, фенол и т. д.).

В узлах **металлических решеток** находятся положительные ионы металлов, которые связаны металлической связью (рис. 15г).

**Металлическая связь** — это связь между ионами металлов и относительно свободными электронами, движущимися по всему объему кристалла.

Она характерна для металлов в твердом и жидком состояниях. Атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов и обладают большими радиусами, поэтому валентные электроны слабо удерживаются в атоме и перемещаются по всему кристаллу.

В отличие от ковалентной связи металлическая связь не имеет направленности и не обладает насыщаемостью.

Рассмотренные особенности металлической связи определяют общие физические и механические свойства металлов.

В заключение рассмотрим влияние электронных конфигураций атомов элементов на структуру и физические свойства простых веществ, образованных ими (табл. 13).

Таблица 13

**Зависимость типа кристаллической решетки  
простого вещества от положения химических элементов  
в Периодической системе**

Период	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1							H <sub>2</sub>	He
2	Li	Be	B	C	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P <sub>4</sub>	S <sub>8</sub>	Cl <sub>2</sub>	Ar
4	K	Ca	...	Ga	Ge	As	Se	Br <sub>2</sub> Kr
5	Rb	Sr	...	In	Sn	Sb	Te	I <sub>2</sub> Xe
Тип кристаллической решетки	Металлическая					Атомная	Молекулярная	

*Примечание.* Простые вещества, образованные остальными элементами (кроме радона), имеют металлическую решетку.



В Периодической системе в начале периодов расположены химические элементы, атомы которых содержат на внешнем уровне небольшое число электронов, а простые вещества имеют металлическую решетку. Далее следуют элементы с большим числом электронов на внешнем уровне атома, образующие простые вещества с атомной решеткой. И завершают периоды элементы, для которых характерны простые вещества, имеющие молекулярную решетку.

---

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Из приведенных формул выпишите отдельно формулы веществ с:  
а) ионной; б) атомной; в) молекулярной; г) металлической решеткой:  
 $\text{Na}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{Ar}$  (тв.),  $\text{HBr}$  (тв.),  $\text{Fe}$ ,  $\text{CH}_4$  (тв.),  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SiC}$ .
2. Почему кристаллы солей легко дают трещины под действием деформирующей силы, а металлы изменяют форму, не образуя трещин?
3. Объясните, почему «сухой лед»  $\text{CO}_2$  при обычной температуре испаряется, а кварц  $\text{SiO}_2$  — тугоплавок.



## Химические реакции и закономерности их протекания

### § 12

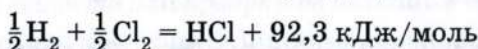
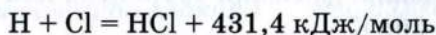
#### ЭНЕРГЕТИКА И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При химических реакциях одни вещества превращаются в другие. При этом происходит разрыв одних химических связей и образование других, поэтому химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах (теплота, свет, работа расширения образовавшихся газов).

#### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вам известно, что образование связей сопровождается выделением энергии (см. § 5), поэтому если бы реакции протекали только между свободными атомами, то все они сопровождались бы выделением энергии. Но химические реакции, как правило, протекают между молекулами веществ.

Сравним количество энергии, выделяющейся при образовании молекулы  $\text{HCl}$  из атомов водорода  $\text{H}$  и хлора  $\text{Cl}$ , с количеством энергии, выделяющейся при образовании этой же молекулы  $\text{HCl}$  из простых веществ  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ :

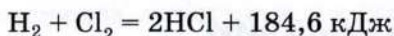


Энергия взаимодействия простых веществ меньше энергии взаимодействия свободных атомов, так как часть энергии затрачивается на разрыв связей в молекулах водорода ( $\text{H}-\text{H}$ ) и хлора ( $\text{Cl}-\text{Cl}$ ).

*Сущность химических реакций сводится к разрыву связей в молекулах исходных веществ и возникновению новых связей в молекулах продуктов реакции. В зависимости от соотношения энергий разрыва и образования соответствующих связей наблюдается выделение или поглощение теплоты.*



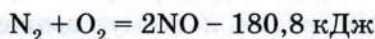
Реакции, которые протекают с выделением теплоты, называют **экзотермическими**, например:



На разрыв связей в молекулах  $\text{H}_2$  ( $E(\text{H}_2) = 435,9 \text{ кДж/моль}$ ) и  $\text{Cl}_2$  ( $E(\text{Cl}_2) = 242,3 \text{ кДж/моль}$ ) затрачивается меньше энергии, чем ее выделяется при образовании связей в молекулах  $\text{HCl}$  ( $E(\text{HCl}) = 431,4 \text{ кДж/моль}$ ):

$$2 \cdot 431,4 > 435,9 + 242,3$$

Реакции, которые протекают с поглощением теплоты, называют **эндотермическими**, например:



На разрыв связей в молекулах  $\text{N}_2$  ( $E(\text{N}_2) = 945,43 \text{ кДж/моль}$ ) и  $\text{O}_2$  ( $E(\text{O}_2) = 498,38 \text{ кДж/моль}$ ) энергии затрачивается больше, чем ее выделяется при образовании связей в молекулах  $\text{NO}$  ( $E(\text{NO}) = 631,5 \text{ кДж/моль}$ ):

$$2 \cdot 631,5 < 945,43 + 498,38$$

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании реакции, называют **тепловым эффектом реакции**. Его обозначают символом  $Q$  и выражают в килоджоулях (кДж). Для экзотермических реакций  $Q > 0$  ( $+Q$ ), для эндотермических реакций  $Q < 0$  ( $-Q$ ).

Тепловой эффект реакции зависит от условий ее протекания, поэтому в справочниках приведены значения, определенные при стандартных условиях: давлении 101,3 кПа, или 1 атм, и температуре 25 °С, или 298 К.



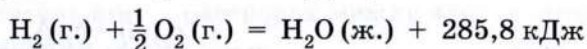
Уравнения реакций, в которых указаны тепловые эффекты реакций и агрегатное состояние веществ, называют **термохимическими**.

В термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции: г. — газообразное, ж. — жидкое, тв. — твердое. Например, термохимическое уравнение экзотермической реакции образования воды из простых веществ записывают следующим образом:





Это уравнение показывает, что при взаимодействии 2 моль водорода и 1 моль кислорода образуется 2 моль жидкой воды и выделяется 571,6 кДж теплоты. Чтобы показать тепловой эффект образования 1 моль вещества, в термохимических уравнениях применяют *дробные коэффициенты*:



По термохимическим уравнениям реакций можно проводить различные расчеты.

## СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Из курса химии 9 класса вам известно, что химические реакции протекают с различными скоростями: некоторые — за малые доли секунды, другие — очень медленно. Например, практически мгновенно протекает реакция нейтрализации кислоты щелочью при комнатной температуре, медленно — ржавление железа. А химические превращения горных пород (например, гранита в глину) протекают в течение тысячелетий. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например при повышенной температуре, идти быстро, а в других — при низкой температуре — медленно.

Знание скоростей химических реакций имеет большое практическое значение. Так, при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

Количественной характеристикой быстроты течения химической реакции является ее скорость.

***Скорость химической реакции*** — это изменение концентраций исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени.

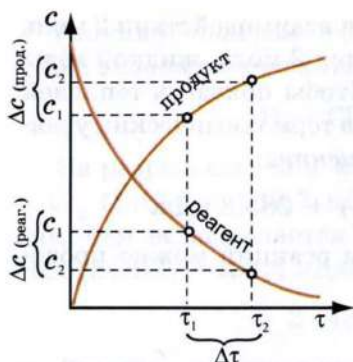
О скорости реакции можно судить по изменению концентрации как вступившего в реакцию, так и образовавшегося вещества, поскольку все участвующие в реакции вещества связаны между собой количественными соотношениями согласно уравнению реакции.

Скорость реакции с течением времени меняется, поэтому определяют среднее значение скорости реакции за какой-то промежуток времени.

Допустим, что в закрытом сосуде протекает реакция





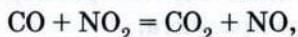


**Рис. 16.** Изменение концентрации одного из исходных веществ (реагентов) и одного из продуктов реакции во времени

*Скорость химической реакции — величина положительная.* Знак «минус» в правой части равенства стоит потому, что по мере протекания реакции концентрация исходного вещества уменьшается ( $\Delta c < 0$ ). Если скорость реакции определяют по изменению концентрации продуктов реакции, то в правой части ставят знак «плюс», так как концентрация продуктов реакции увеличивается ( $\Delta c > 0$ ) (рис. 16).



**Задача.** Вычислите среднюю скорость реакции



если начальная концентрация оксида углерода(II) была равна 2 моль/л, а через 5 с стала 0,5 моль/л.

**Решение**

**Дано:**

$$c_1 = 2 \text{ моль/л}$$

$$c_2 = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$\Delta\tau = 5 \text{ с}$$

**Найти:**  $v$

$$v = - \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta\tau};$$

$$v = - \frac{0,5 - 2}{5} = 0,3 \text{ (моль/(л} \cdot \text{с))}.$$

**Ответ:**  $v = 0,3 \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}.$



При рассмотрении скорости химических реакций следует иметь в виду, что характер взаимодействия зависит от агрегатного состояния веществ. По этому признаку различают гомогенные и гетерогенные реакции.

Концентрация вещества А в первоначальный момент времени  $\tau_1$  составляла  $c_1$ , а в момент времени  $\tau_2$  —  $c_2$ . Тогда среднюю скорость реакции  $v$  можно определить так:

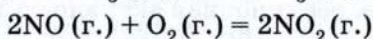
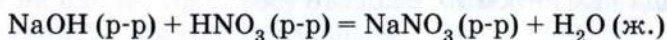
$$v = - \frac{c_2(\text{A}) - c_1(\text{A})}{\tau_2 - \tau_1} = - \frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta\tau},$$

где  $\Delta c = c_2 - c_1$  — изменение концентрации вещества А за промежуток времени  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ .

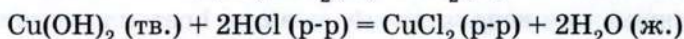
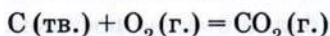
Концентрацию  $c$  выражают в молях на литр (моль/л), а время  $\tau$  — в секундах, поэтому скорость реакции будет выражена в моль/(л·с).



**Гомогенные реакции** — это реакции, при протекании которых отсутствует поверхность раздела между взаимодействующими веществами (все вещества образуют однородную среду). Они протекают во всем объеме. Это взаимодействия между газообразными веществами, реакции, протекающие в растворах между электролитами и неэлектролитами, и др.:



**Гетерогенные реакции** — это реакции, при протекании которых реагирующие вещества отделены друг от друга поверхностью раздела (вещества образуют неоднородную среду). К гетерогенным относятся реакции горения твердого топлива, взаимодействие металлов с кислотами, водой и др.:



Химическое взаимодействие в гетерогенных реакциях происходит только на поверхности раздела между веществами, вследствие этого скорость этих реакций, например между газом и твердым веществом, при постоянной температуре зависит от частоты соударений молекул газа с твердым веществом на единице площади его поверхности. Поэтому чтобы получить больше продукта в единицу времени при гетерогенной реакции, нужно увеличить площадь поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. При сгорании 8 г кальция выделилось 127 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции.
2. По термохимическому уравнению  
$$2\text{KNO}_3 \text{ (тв.)} \xrightarrow{\quad} 2\text{KNO}_2 \text{ (тв.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} - 255 \text{ кДж}$$
  
вычислите количество теплоты, которая поглотится при получении 6,72 л кислорода (н. у.).
3. Химическая реакция протекает в растворе согласно уравнению  $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ . Начальная концентрация вещества А составляла 0,80 моль/л, а вещества В — 1,00 моль/л. Спустя 20 с концентрация А снизилась до 0,78 моль/л. Определите среднюю скорость реакции и концентрацию вещества В в этот момент времени.



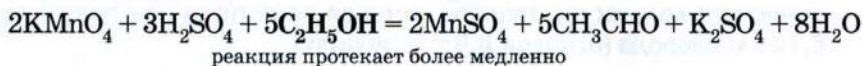
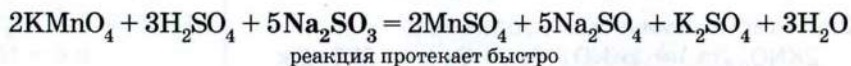
## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции зависит от нескольких факторов. Рассмотрим их.

### ПРИРОДА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Как вы знаете, реакционная активность веществ определяется *их строением, характером химических связей в соединениях*. Так, галогены (фтор, бром) с одним и тем же веществом — водородом реагируют с различными скоростями. Фтор взаимодействует с водородом очень быстро (со взрывом) уже при обычных условиях, а бром — медленно даже при нагревании. Вещества с ионными и полярными ковалентными связями взаимодействуют друг с другом с большими скоростями, чем соединения с малополярными и неполярными связями, поэтому реакции между органическими веществами (они образованы малополярными и неполярными связями) протекают более медленно, чем между неорганическими (многие из которых относятся к ионным соединениям).

Проведем опыт. В пробирку нальем  $1\text{ см}^3$  разбавленного раствора перманганата калия и  $5\text{ см}^3$  5%-ного раствора серной кислоты. Полученный раствор разольем примерно поровну в две пробирки. В одну из них добавим 4–5 капель раствора сульфита натрия (неорганическое вещество), во вторую 4–5 капель этилового спирта (органическое вещество). Мы увидим, что в пробирке, в которую был добавлен сульфит натрия, обесцвечивание раствора происходит значительно быстрее. Уравнения протекающих реакций (даны не для запоминания):



### КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

Для того чтобы молекулы двух веществ могли вступить во взаимодействие, они должны столкнуться друг с другом. Число



столкновений пропорционально числу частиц реагирующих веществ в единице объема.

Известно, что горение веществ в чистом кислороде происходит активнее, чем в воздухе, где концентрация кислорода почти в пять раз меньше. Убедимся в этом на опыте. Один сосуд заполним воздухом, а другой кислородом. В каждый из этих сосудов внесем одинаковые порции горящей серы (рис. 17). Отметим, что в кислороде сера горит более интенсивно и сгорает быстрее.

Следовательно, с повышением концентрации реагирующих веществ скорость химической реакции возрастает.

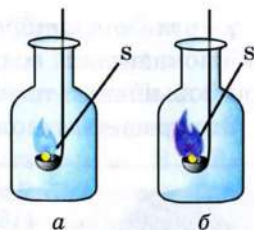
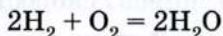


Рис. 17. Горение серы:  
а — в воздухе;  
б — в кислороде

## ТЕМПЕРАТУРА

Скорость химической реакции обычно возрастает с повышением температуры. Так, реакция образования воды из водорода и кислорода



при комнатной температуре практически не происходит, настолько мала ее скорость при этих условиях; при  $400^\circ\text{C}$  она протекает очень медленно, при  $500^\circ\text{C}$  — быстрее, а при температуре  $700^\circ\text{C}$  осуществляется мгновенно, со взрывом.

Зависимость скорости реакции от температуры *приблизительно\** определяется **правилом Вант-Гоффа**:

*повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость большинства реакций в 2–4 раза.*

Математически эта зависимость выражается формулой:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Здесь  $v_1$  и  $v_2$  — скорости реакции при начальной  $t_1$  и конечной  $t_2$  температурах;

\* Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры выражается уравнением С. Аррениуса, которое рассматривают в курсе физической химии.



$\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов ( $\gamma = 2 - 4$ ).

Это правило выполняется в определенном интервале температур.



**Якоб Хендрик Вант-Гофф**  
(1852–1911)

Голландский физикохимик. Разработал теорию пространственного расположения атомов в молекуле. Исследовал кинетику химических реакций. Заложил основы количественной теории разбавленных растворов, показав, что растворенные вещества аналогичны веществам в газообразном состоянии и что к разбавленным растворам могут быть применены газовые законы. Вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа).

Вант-Гофф — первый лауреат Нобелевской премии по химии.



**Задача.** При температуре 10 °С некоторая реакция заканчивается за 32 мин. Вычислите, через сколько минут закончится эта реакция при 50 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

#### Решение

**Дано:**

$$t_1 = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$t_2 = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\tau_1 = 32\text{ мин}$$

$$\gamma = 3$$

**Найти:**  $\tau_2$

1. Находим, во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры от 10 до 50 °С:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \frac{v_2}{v_1} = 3^{\frac{50 - 10}{10}} = 3^4 = 81 \text{ (раз)}.$$

В соответствии с правилом Вант-Гоффа при увеличении температуры от 10 до 50 °С скорость реакции возрастет в 81 раз.

2. Находим, за сколько минут закончится эта реакция при 50 °С:

$$\tau_2 = 32 \text{ мин} : 81 \approx 0,4 \text{ мин} = 24 \text{ с}.$$

**Ответ:** при температуре 50 °С реакция заканчивается за 24 с.

Почему температура оказывает столь сильное влияние на скорость реакции?

Одно из условий химического взаимодействия — столкновение частиц. Однако этого недостаточно, так как только ма-



лая доля соударений приводит к реакции. Так, в обычных условиях число столкновений, испытываемых каждой молекулой газа, достигает десятков миллиардов в секунду. Если бы каждое из них приводило к взаимодействию, то все реакции между газами протекали бы практически мгновенно. В действительности же этого не происходит. Возможность взаимодействия между частицами при столкновении зависит от их состояния. Хотя в среднем энергия молекул, например, газа при каждой температуре постоянна, однако всегда в газе имеются молекулы, которые обладают в данный момент большим запасом энергии — такие молекулы более реакционно-способны, их называют *активными*.

Химические реакции протекают при столкновении активных частиц. С повышением температуры резко возрастает доля активных частиц и, следовательно, скорость химической реакции. Неактивные частицы можно перевести в активное состояние, для этого им нужно сообщить дополнительную энергию.

*Энергия, необходимая для перевода 1 моль вещества из неактивного состояния в активное, называется энергией активации.*

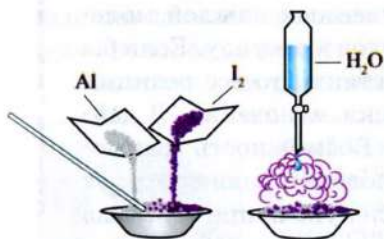
Значение энергии активации  $E_a$  зависит от природы реагирующих веществ. При одинаковых условиях наибольшую скорость имеют те реакции, для которых энергия активации меньше. Если энергия активации меньше 40 кДж/моль, то большая часть соударений частиц реагирующих веществ приводит к взаимодействию. Пример — реакции ионного обмена, которые протекают практически мгновенно.

Чем выше энергия активации, тем меньше число активных молекул. Если энергия активации реакции больше 120 кДж/моль, то лишь ничтожная доля столкновений между взаимодействующими частицами приводит к взаимодействию. Скорость таких реакций очень мала. Реакцией с высокой энергией активации является синтез аммиака из азота и водорода. Протекание этой реакции при комнатной температуре практически невозможно.

Реакции с промежуточными значениями энергии активации (40–120 кДж/моль) протекают со средними скоростями (взаимодействие цинка с раствором серной кислоты, обесцвечивание бромной воды этиленом и др.).

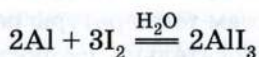


## КАТАЛИЗАТОРЫ



**Рис. 18.** Вода — катализатор реакции между алюминием и иодом

Большое влияние на скорость химических реакций оказывает присутствие некоторых веществ. Одни из них увеличивают скорость реакции. Так, при смешивании порошкообразных алюминия и иода видимых изменений не наблюдается. Однако достаточно добавить к этой смеси одну каплю воды (рис. 18), как происходит вспышка — результат бурного взаимодействия иода с алюминием:



*Вещества, которые увеличивают скорость химической реакции, но сами не расходуются в результате ее протекания, называют катализаторами.*

*Химические реакции, которые протекают в присутствии катализаторов, называют каталитическими.*

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он *снижает энергию активации*, необходимую для протекания реакции. Влияние катализатора на энергию активации процесса можно проиллюстрировать на примере реакции разложения иодоводорода (табл. 14):

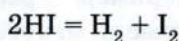


Таблица 14

**Энергия активации реакции разложения иодоводорода**

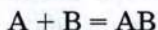
Условия протекания реакции	$E_a$ , кДж
Без катализатора	168
Катализатор Au	105
Катализатор Pt	59

В зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ и катализаторов различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

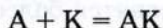


При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе\* (газовой или жидкой) и между ними отсутствует поверхность раздела, например при окислении сернистого газа  $\text{SO}_2$  до оксида серы(VI)  $\text{SO}_3$  в присутствии оксида азота(II), образовании простых и сложных эфиров в присутствии минеральных кислот.

Механизм гомогенного катализа объясняет *теория промежуточных соединений*, согласно которой в присутствии катализатора реакция протекает с его участием и в несколько стадий. Так, если реакция

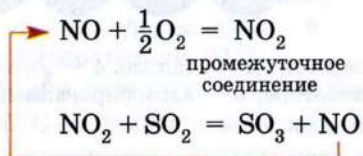


без катализатора протекает медленно вследствие большой энергии активации, то катализатор К вступает во взаимодействие с одним из исходных веществ, например с А, образуя промежуточное соединение АК:



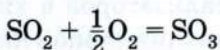
Эта реакция протекает быстро, так как ее энергия активации мала. Образовавшееся промежуточное соединение АК по той же причине легко реагирует со вторым исходным веществом В, образуя конечный продукт АВ и катализатор К, который вновь участвует в реакции.

Рассмотрим окисление оксида серы(IV) кислородом в присутствии катализатора оксида азота(II). Схематически действие катализатора можно представить следующими уравнениями:



Катализатор принял участие в процессе, но в итоге остался неизменным.

Таким образом, ускорение реакции под действием катализатора происходит благодаря тому, что скорость отдельных стадий во много раз больше скорости суммарной реакции:



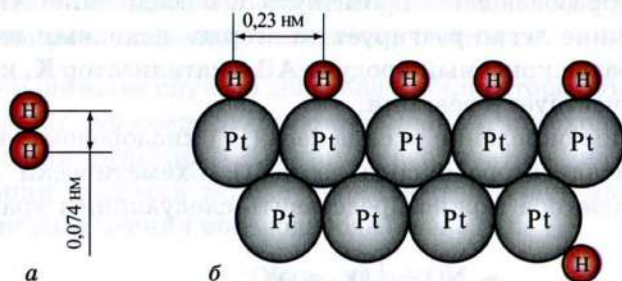
\* Фаза — это часть системы, отделенная от остальных ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.



При *гетерогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах (обычно катализатор — твердое вещество, реагирующие вещества — газы или жидкости), как, например, в реакциях окисления аммиака в присутствии платины, оксида серы(IV) в присутствии оксида ванадия(V).

Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора, поэтому активность твердого катализатора зависит от *химического состава, строения, состояния и площади его поверхности*.

Поверхность катализатора неоднородна. Полагают, что на ней имеются активные центры, на которых главным образом и протекают каталитические реакции. При этом реагирующее вещество, например водород, адсорбируется на этих центрах, в результате чего в адсорбированных молекулах ослабевают связи между атомами и увеличиваются расстояния между ними (рис. 19), молекулы становятся более реакционноспособными. Для того чтобы реакция началась, потребуется меньшая энергия активации, чем для той же реакции, но без катализатора.



**Рис. 19.** Механизм гетерогенного катализа: *а* — молекула водорода до адсорбции на катализаторе; *б* — адсорбированный на катализаторе (платине) водород

Таким образом, *снижение энергии активации, необходимой для протекания реакции, является главной причиной ускоряющего действия катализаторов*. Показателен тот факт, что с участием катализатора реакции протекают при температуре более низкой, чем без него.

Велико значение катализаторов в химическом производстве. Их используют при получении серной кислоты, синтезе аммиака, получении из твердого угля жидкого топлива, переработке нефти и природного газа, получении синтетического каучука и т. д.



Применение катализаторов позволяет интенсифицировать многие технологические процессы, осуществлять их при более низкой температуре. Поиски новых, все более совершенных катализаторов способствуют повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции.

Широко распространены каталитические реакции и в природе. Все биохимические превращения в живых организмах — синтез белков, обмен веществ — протекают в присутствии биологических катализаторов — ферментов, которые будут рассмотрены в курсе органической химии.

Но имеется целый ряд веществ, которые понижают скорость химических реакций.

*Вещества, которые снижают скорость химической реакции, называют ингибиторами.* Например, в присутствии ингибитора — карбоната или силиката натрия — вода в естественных условиях не действует на железо.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведенные пары веществ расположите в порядке увеличения скорости реакции между ними:  
а) раствор  $\text{HCl}$  и раствор  $\text{AgNO}_3$ ;                      в) раствор  $\text{HCl}$  и  $\text{Mg}$ ;  
б) раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{Mg}$ ;                                      г) сера и железо.
2. Почему в домашних и производственных условиях для сохранения продуктов питания пользуются холодильниками?
3. Вычислите, как изменится скорость реакции:  
а) при повышении температуры на  $40^\circ\text{C}$ ;  
б) при понижении температуры на  $20^\circ\text{C}$ .  
Температурный коэффициент скорости реакции равен 4.
4. При температуре  $20^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 40 мин. Вычислите, за какое время закончится эта реакция при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

## § 14

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

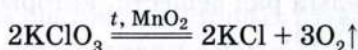
По направлению протекания процесса реакции делят на необратимые и обратимые.



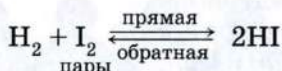
**Необратимые реакции** — это реакции, в ходе которых хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью. Они протекают до конца. К практически необратимым относят реакции, в которых хотя бы один продукт выводится из сферы реакции. Так, в случае реакций в растворах это процессы, протекающие с образованием осадка, газа или малодиссоциирующего вещества:



Необратимыми являются также некоторые реакции разложения:



**Обратимые реакции** — это реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух взаимно противоположных направлениях. Таких реакций большинство: нейтрализация — гидролиз, диссоциация — ассоциация и т. д. В уравнениях подобных реакций вместо знака равенства ставят противоположно направленные стрелки. Реакцию, протекающую слева направо ( $\rightarrow$ ), называют *прямой*; а справа налево ( $\leftarrow$ ) — *обратной*:



## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При протекании обратимой реакции в начале процесса скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расхо-

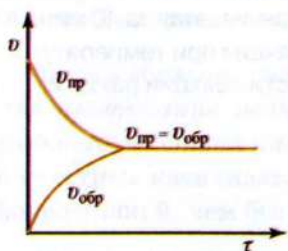


Рис. 20. Изменение скоростей прямой и обратной реакций в ходе обратимой реакции

дуются, их концентрации уменьшаются. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Наступает момент, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной ( $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ ), в системе устанавливается химическое равновесие (рис. 20).



Химическое равновесие является динамическим (подвижным), так как сколько молекул продукта прямой реакции образуется в единицу времени, столько их и разлагается при протекании обратной реакции. Концентрации всех реагирующих веществ в системе остаются постоянными при данных условиях.

*Химическое равновесие — это такое состояние реакционной системы, при котором концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции не изменяются во времени, так как скорости прямой и обратной реакций равны и отличны от нуля.*

#### ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Состояние химического равновесия обратимой реакции сохраняется при неизменных условиях (концентрация веществ, температура и давление), но стоит только изменить хотя бы одно из них, как система быстро перейдет в другое состояние, соответствующее новым условиям. *Переход системы из одного равновесного состояния в другое, отвечающее изменившимся условиям, называется смещением равновесия.*

Направление смещения химического равновесия определяется принципом Ле Шателье:

*если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия (концентрация, температура или давление), то равновесие сместится в направлении той реакции, которая противодействует этому изменению.*



**Анри Луи Ле Шателье**  
(1850–1936)

Французский физикохимик и металловед. Сформулировал общий закон смещения химического равновесия (принцип Ле Шателье), подтвердил аналогию между растворами и сплавами. Исследовал процессы, происходящие при высокой температуре, металлические сплавы, сконструировал металлографический микроскоп.

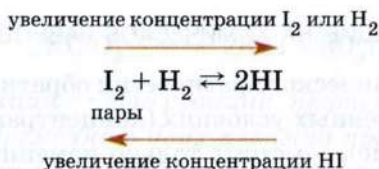
Рассмотрим влияние различных факторов на положение равновесия.



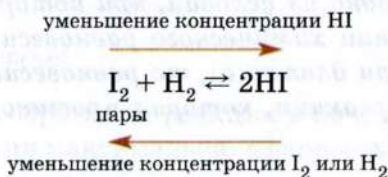
## Изменение концентрации

При увеличении концентрации одного из веществ (исходного или продукта) равновесие смещается в сторону уменьшения его концентрации. В качестве примера рассмотрим обратимую реакцию паров иода с водородом.

Увеличение концентрации исходного вещества ( $\text{H}_2$  или  $\text{I}_2$ ) смещает химическое равновесие в сторону прямой реакции, а увеличение концентрации продукта реакции ( $\text{HI}$ ) — в направлении обратного процесса:

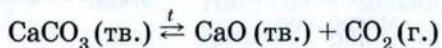


При уменьшении концентрации вещества равновесие смещается в сторону увеличения его концентрации. Так, удаление из реакционной смеси продукта ( $\text{HI}$ ) смещает равновесие в сторону прямой реакции, а удаление исходного вещества, например  $\text{H}_2$ , смещает равновесие в сторону обратной реакции:



Следовательно, в равновесной системе нельзя изменить концентрацию только одного из веществ, не вызывая этим изменение концентраций всех остальных участников реакции.

*В обратимых гетерогенных реакциях введение или удаление дополнительной массы твердого вещества не влияет на состояние равновесия.* Например, на состояние равновесия реакции



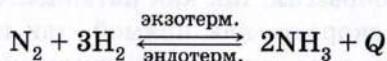
не влияет добавление карбоната  $\text{CaCO}_3$  или оксида кальция  $\text{CaO}$ .



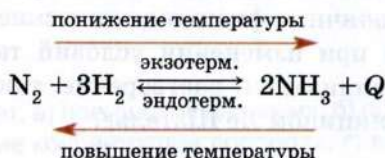
## Изменение температуры

Изменение температуры вызывает изменение скорости как прямой, так и обратной реакции, но в разной степени. При понижении температуры из двух реакций быстрее протекает экзотермическая, при повышении — эндотермическая. Поэтому для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать значение теплового эффекта реакции.

Рассмотрим термохимическое уравнение реакции:



Прямая реакция — экзотермическая, а обратная — эндотермическая. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (так как она протекает с поглощением теплоты), а понижение — в направлении экзотермической реакции (так как она протекает с выделением теплоты):



## Изменение давления

Известно, что сжимаемы только газообразные вещества, поэтому изменением давления можно смещать равновесие только тех реакций, в которых участвует или получается хотя бы одно вещество в газообразном состоянии и при этом изменяется число молекул газообразных веществ.

Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с образованием меньшего числа молекул газообразных веществ (рис. 21), а понижение давления — в сторону реакции, протекающей с образованием большего числа молекул газообразных веществ:

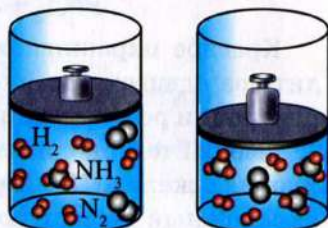
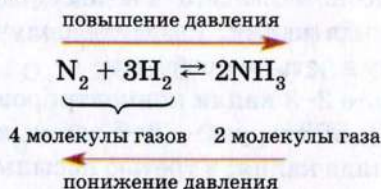
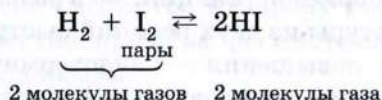


Рис. 21. Смещение равновесия в сторону образования меньшего числа молекул газов при увеличении давления



Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то изменение давления не влияет на состояние равновесия этой реакции:



Введение в реакцию катализатора не влияет на состояние химического равновесия, так как катализатор в одинаковой степени изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции. Катализатор только ускоряет достижение химического равновесия.

Применение принципа Ле Шателье к обратимым химическим реакциям позволяет управлять химическими процессами, например при производстве серной кислоты, аммиака.

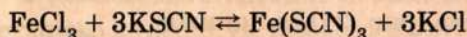
Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, также происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.



### Лабораторный опыт 1

#### СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие исследуйте на примере реакции между хлоридом железа(III) и роданидом калия (аммония):



Красное окрашивание роданида железа(III) позволяет следить за сдвигом химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ.

Смешайте приблизительно по 3 см<sup>3</sup> 0,5–1%-ных растворов хлорида железа(III) и роданида калия. Разлейте полученный окрашенный раствор поровну в четыре пробирки.

В первую пробирку добавьте 2–3 капли концентрированного раствора хлорида железа(III); во вторую — 2–3 капли концентрированного раствора роданида калия; в третью насыпьте нем-



ного твердого хлорида калия и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли.

Сравните окраску растворов в этих трех пробирках с окраской исходного раствора в четвертой пробирке.

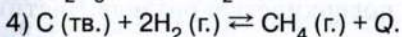
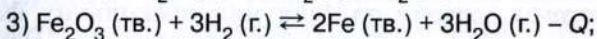
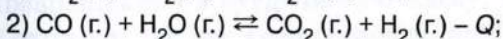
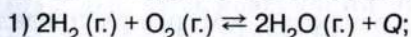
Укажите, как изменилась концентрация роданида железа(III) в каждой из трех пробирок, и объясните происшедшие изменения, исходя из принципа Ле Шателье. Укажите направление смещения равновесия и оформите результаты, заполнив табл. 15.

Таблица 15

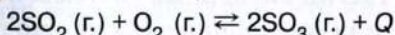
Номер пробирки	Что добавлено	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия (вправо, влево)

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите, как повлияет: а) повышение давления; б) понижение температуры; в) увеличение концентрации водорода; г) введение катализатора — на равновесие в реакциях:



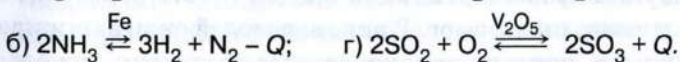
- Т** 2. Химическое равновесие в системе



сместится в сторону продукта реакции при:

- а) понижении давления и понижении температуры;  
б) повышении давления и температуры;  
в) повышении давления и понижении температуры;  
г) увеличении концентрации  $\text{SO}_3$  и понижении температуры.

- Т** 3. Одновременно окислительно-восстановительной, эндотермической, каталитической, гомогенной является реакция:





### Растворы.

### Электролитическая диссоциация

#### § 15

#### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

В природе, промышленности, повседневной жизни мы чаще имеем дело не с индивидуальными веществами, а с гетерогенными или гомогенными смесями. Гетерогенные смеси называют дисперсными системами, а гомогенные — растворами.

*Дисперсные системы* (от лат. *dispersus* — рассеянный, рассыпанный) — это гетерогенные системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе. Вещество, в котором происходит распределение, называют *дисперсионной средой*, а вещество, которое распределяется, — *дисперсной фазой*.

Дисперсные системы состоят из двух или нескольких фаз. Каждая фаза отделена от другой поверхностью раздела. Частицы дисперсной фазы состоят из множества молекул, атомов или ионов. В зависимости от размера частиц дисперсные системы подразделяют на *высокодисперсные*, или *коллоидные* (их также называют *коллоидными растворами*, размер частиц от 1 до 100 нм), и *грубодисперсные*, или *взвеси* (размеры частиц более 100 нм).

Коллоидные растворы иначе называют *золями*. Примерами коллоидных растворов являются золи гидроксида железа(III), кремниевой кислоты и такие биологические жидкости, как лимфа, цитоплазма, кровь. Золи с водной дисперсионной средой называют *гидрозолями*. Коллоидные и грубодисперсные системы с газовой (воздушной) дисперсионной средой — это *аэрозоли*, например дым, туман, пыль, смог. В виде аэрозолей сжигают жидкое и твердое топливо, наносят лакокрасочные покрытия, используют лекарственные препараты, продукты бытовой химии, парфю-



мерные изделия и др. В коллоидных растворах отдельные частицы обнаруживаются только при помощи ультрамикроскопа, они осаждаются с трудом в течение продолжительного времени.

В отличие от истинных растворов для зольей характерно рассеяние света коллоидными частицами — *эффект Тиндаля*: при пропускании через золь луча света в затемненном помещении виден светящийся конус (рис. 22). Так можно распознать, является данный раствор истинным или коллоидным.

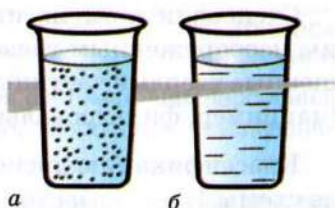


Рис. 22. Пропускание луча света через растворы:  
а — истинный; б — коллоидный

Эффект Тиндаля аналогичен известному всем явлению, когда в комнате в пучке солнечного света хорошо видны сверкающие частички пыли. Подобное явление вы наблюдаете в кинотеатре в луче кинопроектора, а также при освещении туманного воздуха фарами автомобилей, прожекторами и т. д.

При нагревании или под действием других факторов коллоидные частицы укрупняются (слипаются) в более крупные агрегаты. Соединение частиц в более крупные агрегаты называют *коагуляцией*. При коагуляции частиц коллоидной системы золи превращаются в студенистую массу, которую называют *гелем*. В этом случае вся совокупность коллоидных частиц, связывая растворитель, переходит в своеобразное полужидкое-полутвердое состояние; система в целом теряет текучесть. Например, 3%-ный раствор желатина в теплой воде превращается в гель. Это обусловлено тем, что коллоидные частицы связывают множество молекул воды. Многие гели вам известны из повседневной жизни: желе, мармелад, простокваша и др.

К грубодисперсным системам относят суспензии и эмульсии.

*Суспензии* — это дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой — твердое вещество, нерастворимое в жидкости, например глина в воде, строительные растворы, взвешенный в воде речной или морской ил и т. д.

*Эмульсии* — это дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза являются несмешивающимися жидкостями, например молоко (мелкие шарики жира в жидкости), лимфа, смесь бензина с водой, водоземulsionные краски и т. д.



Суспензии и эмульсии мутные, частицы или капельки видны невооруженным глазом. Суспензии легко осаждаются, взвешенные твердые частицы задерживаются обычными фильтрами (например, фильтровальной бумагой).

Классификацию дисперсных систем можно представить в виде схемы 1.

Схема 1

### Классификация дисперсных систем



Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть в различных агрегатных состояниях, что приводит к большому разнообразию дисперсных систем. Например, различают дисперсные системы с *газообразной дисперсионной средой* (туман, дым, пыль в атмосфере, где воздух является средой, а частицы воды или твердые частицы — фазой), *жидкой дисперсионной средой* (эмульсии, суспензии, пена), *твердой средой* (сплавы металлов).

Дисперсные системы распространены в природе (яичный белок, цитоплазма, кровь) и играют важную роль в физиологических процессах. Они применяются в быту (продукты питания, зубная паста, клей, лаки, духи), медицине, сельском хозяйстве, промышленности (производство сплавов, красок, обогащение руд методом флотации и т. д.).

Системы с размерами частиц, не превышающими размеров отдельных молекул или ионов (до 1 нм), относят к *истинным растворам*, или просто растворам.



1. Дайте определения понятий: «дисперсная система», «дисперсионная среда», «дисперсная фаза», «гидрозоль», «аэрозоль», «суспензия», «эмульсия».
2. Назовите известные вам из повседневной жизни дисперсные системы с дисперсионной средой: а) газообразной; б) жидкой; в) твердой.
3. Как можно отличить коллоидный раствор от истинного?
4. Один из видов латуни содержит 60% меди и 40% цинка. Укажите, что здесь является дисперсионной средой, а что — дисперсной фазой.

## § 16

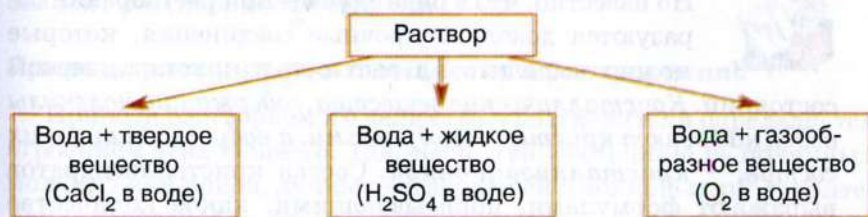
### РАСТВОРЫ

**Раствор** — это гомогенная (однофазная) система, состоящая из двух или более компонентов. Растворы являются, как правило, прозрачными и устойчивыми системами, не осаждаются и не расслаиваются при длительном стоянии, содержащиеся в них частицы фильтрами не задерживаются. Примеры истинных растворов — растворы сахара или поваренной соли в воде.

Растворы состоят из *растворителя* и *растворенных веществ* (твердых, жидких, газообразных). На практике чаще применяют водные растворы. В них растворителем служит вода (схема 2).

Схема 2

#### Виды водных растворов



#### ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

При растворении веществ протекают два основных процесса.

Первый — разрушение химических и межмолекулярных связей между ионами, атомами или молекулами растворяюще-



гося вещества (например, разрушение связей в кристаллической решетке хлорида натрия) и равномерное распределение (диффузия) образовавшихся частиц между молекулами воды, что связано с затратой энергии. Это *эндотермический процесс* ( $Q_1$ ).

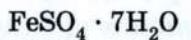
Второй — взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем, что сопровождается выделением энергии. Это *экзотермический процесс* ( $Q_2$ ).

Общий тепловой эффект процесса растворения зависит от соотношения выделяемой и поглощаемой энергии. Если  $Q_1 > Q_2$ , то процесс растворения сопровождается поглощением теплоты, а если  $Q_1 < Q_2$  — ее выделением. Растворение большинства твердых веществ в воде протекает с поглощением теплоты (эндотермические процессы), что связано с затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки, а растворение газов сопровождается выделением теплоты (экзотермические процессы), что объясняется незначительной затратой энергии на разрыв межмолекулярных связей. Отсюда следует, что *тепловой эффект растворения зависит от природы растворяемого вещества*.

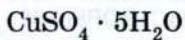
Продуктами взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются соединения, которые называют *сольватами*, а процесс их образования — *сольватацией*. В случае, если растворителем является вода, соединения называют *гидратами*, а процесс их образования — *гидратацией*. Гидраты — непрочные соединения и разлагаются при попытке выделить их в свободном виде.



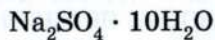
Но известно, что в ряде случаев при растворении образуются довольно прочные соединения, которые можно выделить из раствора в кристаллическом состоянии. *Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называют кристаллогидратами, а воду, входящую в их состав, — кристаллизационной*. Состав кристаллогидратов выражают формулами, показывающими, какое количество вещества воды содержит 1 моль кристаллогидрата:



железный купорос



медный купорос



глауберова соль

Таким образом, при растворении протекают как физические, так и химические процессы, поэтому растворы занимают проме-



жуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Как и химические соединения, растворы однородны, и их образование сопровождается тепловыми явлениями. Но, как и механические смеси, они не имеют постоянного состава, их можно разделить на составные части.

## РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

**Растворимость** — это способность вещества растворяться в воде или другом растворителе. Количественно растворимость вещества определяется содержанием его в насыщенном растворе при данной температуре.

**Насыщенный раствор** — это раствор, который находится в динамическом равновесии с растворяющимся веществом. Насыщенный раствор содержит максимальную массу растворенного вещества при данной температуре. Например, при температуре 20 °С в 100 г воды растворяется 35,86 г хлорида натрия. Это значит, что его растворимость при данной температуре равна 35,86 г. Если сверх этой массы при той же температуре добавить еще хлорид натрия, то соль не растворяется, а осаждается в виде осадка (рис. 23).

Рассмотрим факторы, от которых зависит растворимость веществ.

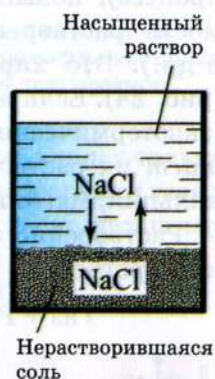


Рис. 23. Равновесие между осадком и насыщенным раствором

## Природа растворяемого вещества и растворителя

Природа растворяемого вещества и растворителя определяется строением этих веществ. Так, вещества, состоящие из полярных молекул или ионов, лучше растворяются в полярных растворителях (хлороводород, этанол, хлорид натрия хорошо растворяются в воде, которая является полярным растворителем), а неполярные вещества — в неполярных растворителях (йод, бром хорошо растворяются в бензоле, который является неполярным растворителем). Следовательно, растворение веществ протекает согласно правилу: *подобное растворяется в подобном*.



## Температура

Влияние температуры на растворимость веществ зависит от их агрегатного состояния. Растворимость твердого вещества определяется соотношением энергии, которая затрачивается на разрушение его кристаллической решетки, и энергии, которая выделяется при образовании гидратов (энергия гидратации). Рассмотрим равновесие между твердым веществом и его насыщенным раствором:



Согласно принципу Ле Шателье, в тех случаях, когда вещества растворяются с *поглощением энергии* (эндотермический процесс), повышение температуры *увеличивает* их растворимость (растворение нитратов калия, свинца, сульфата меди(II) и др.). Это характерно для большинства твердых веществ (рис. 24). Если же вещества растворяются с *выделением энергии* (экзотермический процесс), то повышение температуры *уменьшает* их растворимость (растворение некоторых солей лития, кальция, магния, алюминия, гашеной извести).

Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс:

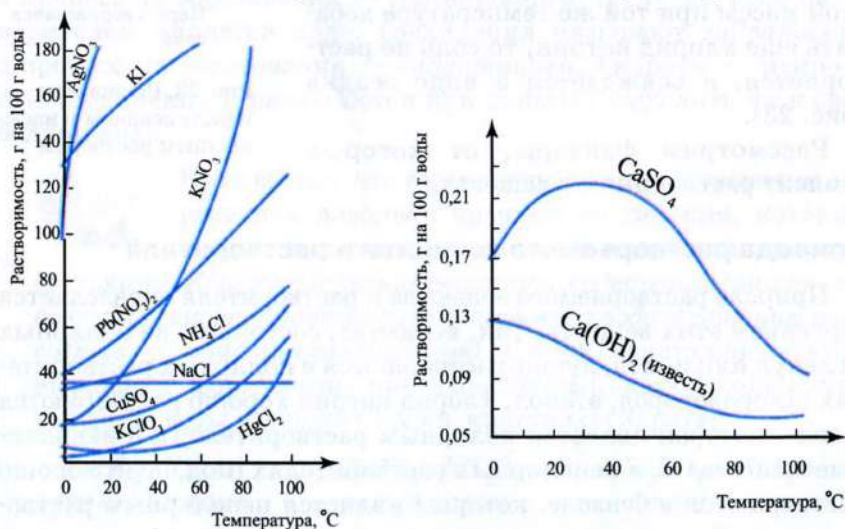
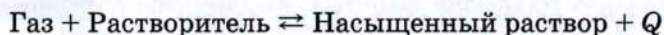


Рис. 24. Зависимость растворимости некоторых твердых веществ от температуры



Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, *растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается* (рис. 25). Так, кипячением можно удалить из воды растворенный в ней воздух.

Некоторые жидкости неограниченно растворяются одна в другой (спирт и вода), другие — ограниченно (эфир и вода). В большинстве случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается.

## Давление

Растворение твердых и жидких веществ в воде практически не сопровождается изменением объема, поэтому давление влияет только на растворимость газообразных веществ. При растворении газа в воде объем системы уменьшается, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, *повышение давления увеличивает растворимость газа*. На этом основано получение газированной воды.

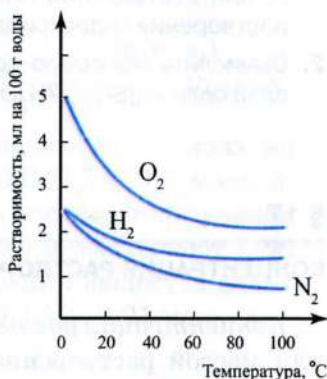


Рис. 25. Зависимость растворимости некоторых газов от температуры



## Лабораторный опыт 2

### ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

В две пробирки налейте по 5–6 см<sup>3</sup> воды и измерьте ее температуру. В одну из пробирок внесите 2–3 г нитрата аммония, в другую — 2–3 г сульфата натрия. Перемешайте *осторожно* термометром раствор в каждой из пробирок и укажите температуру полученных растворов.

Объясните различие тепловых эффектов.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните, почему:

а) для получения газированной воды используют баллоны, в которых давление углекислого газа значительно выше атмосферного;



- б) для жизни рыб в аквариуме непригодна кипяченая вода;  
 в) при растворении нитрата калия наблюдается охлаждение, а при растворении гидроксида калия — нагревание.
2. Вычислите массовую долю (%) кристаллизационной воды в английской соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

## § 17

### КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

*Концентрация раствора* определяется количеством вещества или массой растворенного вещества, содержащегося в определенном объеме или массе раствора (растворителя).

Способы выражения состава раствора довольно разнообразны.



Из курса химии 8 класса вам известно, что состав растворов выражают содержанием растворенного вещества в виде массовой доли.

**Массовая доля растворенного вещества**  $w(\text{р. в.})$  (безразмерная величина, ее выражают в долях единицы или процентах) равна отношению массы растворенного вещества  $m(\text{р. в.})$  к общей массе раствора  $m(\text{р-ра})$ :

$$w(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{m(\text{р-ра})} \quad (\text{в долях единицы})$$

$$w(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\% \quad (\text{в процентах})$$

Массу раствора можно выразить через его объем ( $V$ ) и плотность ( $\rho$ ):

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра})$$

$$w(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра})} \quad w(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра})} \cdot 100\%$$

Для выражения концентрации растворов используют также молярную концентрацию.

**Молярная концентрация растворенного вещества**  $c(\text{р. в.})$  — отношение количества вещества  $\nu(\text{р. в.})$  к объему раствора  $V(\text{р-ра})$ , выраженному в литрах:



$$c(\text{р. в.}) = \frac{v(\text{р. в.})}{V(\text{р-ра})}$$

Так как  $v(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{M(\text{р. в.})}$ , то  $c(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{M(\text{р. в.}) \cdot V(\text{р-ра})}$

Единица молярной концентрации вещества — моль на литр (моль/л):  $c(\text{HNO}_3) = 1$  моль/л;  $c(\text{HNO}_3) = 0,5$  моль/л. Если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то раствор называют одномолярным и обозначают 1 М. Раствор, в котором молярная концентрация вещества равна 0,1 моль/л, называют децимолярным (0,1 М), 0,01 моль/л — сантимольным (0,01 М).



**Задача.** В 500 см<sup>3</sup> раствора содержится 50 г гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию растворенного вещества.

### Решение

**Дано:**

$$V(\text{р-ра}) = 500 \text{ см}^3$$

$$m(\text{NaOH}) = 50 \text{ г}$$

**Найти:**  $c(\text{NaOH})$

Молярную концентрацию растворенного вещества определяем по формуле:

$$c(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р. в.})}{M(\text{р. в.}) \cdot V(\text{р-ра})};$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{50 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 2,5 \text{ моль/л.}$$

**Ответ:**  $c(\text{NaOH}) = 2,5$  моль/л, или 2,5 М.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Вычислите массу сульфата натрия в 5 л раствора ( $\rho = 1,075$  г/см<sup>3</sup>), если массовая доля соли составляет 8%.
2. К 1 л раствора (плотность 1,092 г/см<sup>3</sup>) с массовой долей гидроксида калия 10% прибавили 0,5 л раствора (плотность 1,045 г/см<sup>3</sup>) с массовой долей гидроксида калия 5%. Вычислите массовую долю (%) гидроксида калия в полученном растворе.
3. Вычислите молярную концентрацию серной кислоты в растворе, в 200 см<sup>3</sup> которого содержится 6,5 г кислоты.



## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ



Из курса химии 8 класса вам известно, что по способности проводить электрический ток в водном растворе или расплаве вещества подразделяют на электролиты и неэлектролиты.

**Электролиты** — это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (обладают ионной проводимостью). Это соли, кислоты, основания. В электролитах имеются ионные или ковалентные сильнополярные связи.

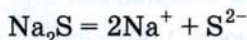
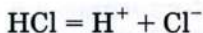
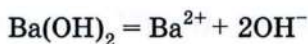
**Неэлектролиты** — это вещества, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток (не обладают ионной проводимостью), например многие органические вещества (эфир, углеводы, бензол и др.). В молекулах этих веществ действуют ковалентные неполярные или малополярные связи.

**Электролитическая диссоциация** — это распад электролита на ионы при растворении его в воде или расплавлении.

### ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В зависимости от степени полярности связи в электролите процесс электролитической диссоциации может быть необратимым или обратимым.

Диссоциация в воде ионных соединений и веществ с ковалентными сильнополярными связями является *необратимым* процессом:



Такие вещества относят к *сильным электролитам*. В водном растворе сильного электролита находятся только его гидратированные ионы.

К сильным электролитам относят:

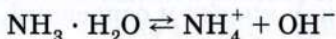
- почти все соли;



♦ многие неорганические кислоты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ;

♦ гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Диссоциация веществ с менее полярной связью является *обратимым* процессом:



Такие вещества относят к *слабым электролитам*. Раствор слабого электролита содержит как исходные молекулы, так и продукты диссоциации — гидратированные ионы.

Слабыми электролитами являются:

♦ почти все органические кислоты и вода;

♦ некоторые неорганические кислоты:  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и др.;

♦ некоторые нерастворимые гидроксиды металлов:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и др., а также гидрат аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ



Растворы сильных электролитов содержат положительно и отрицательно заряженные ионы. В растворах слабых электролитов имеются как ионы, так и молекулы. Согласно теории электролитической диссоциации, реакции в растворах электролитов протекают между ионами или между ионами и молекулами, что определяется природой электролита. Если такие реакции не сопровождаются изменением степеней окисления атомов, то их называют *реакциями ионного обмена*. Реакции ионного обмена сопровождаются *удалением из раствора тех или иных ионов* вследствие образования *малодиссоциирующих соединений* (слабых электролитов), *малорастворимых веществ* (осадков), *легколетучих соединений* (газов), т. е. *эти реакции протекают в направлении наиболее прочного связывания ионов*.

Реакции обмена в растворе принято записывать тремя уравнениями: *молекулярным, полным ионно-молекулярным и кратким ионно-молекулярным*.

#### Алгоритм составления ионно-молекулярного уравнения реакции

1. Составить молекулярное уравнение реакции и подобрать коэффициенты.



2. Найти среди продуктов реакции вещество, образование которого вызывает ее протекание. Это может быть осадок, тогда справа от его формулы нужно поставить стрелку, направленную вниз ( $\downarrow$ ), газ — в этом случае надо поставить стрелку, направленную вверх ( $\uparrow$ ), или слабый электролит.

3. Указать в молекулярном уравнении под формулой каждого вещества силу кислот и оснований, растворимость средних солей.

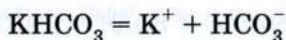
4. Составить полное ионно-молекулярное уравнение, зная, что в виде ионов записывают только:

♦ *сильные кислоты* ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ );

♦ *сильные основания* (гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов);

♦ *растворимые средние соли* (см. таблицу растворимости).

Кислые соли, как правило, растворимы. В ионно-молекулярных уравнениях их записывают с учетом диссоциации только по первой ступени:



Малорастворимые, газообразные и малодиссоциирующие вещества записывают в виде молекул.

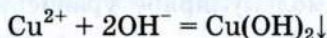
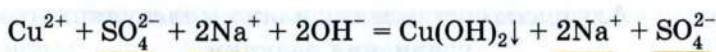
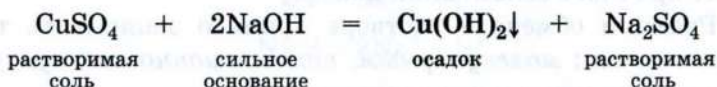
5. Исключить из обеих частей ионно-молекулярного уравнения формулы одинаковых ионов, т. е. ионов, не участвующих в реакции (подчеркнуть их).

6. Выписать формулы оставшихся ионов и в результате получить краткое ионно-молекулярное уравнение, которое выражает сущность данной реакции.



**Задание.** Составьте молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции между растворами сульфата меди(II) и гидроксида натрия.

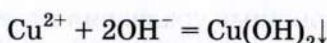
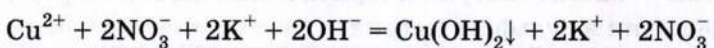
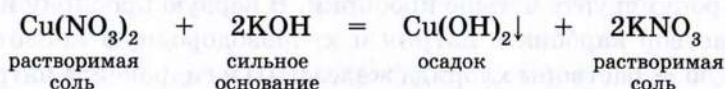
**Решение**





Краткое ионно-молекулярное уравнение показывает, что осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  образуется при сливании любого раствора, содержащего ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , с любым раствором, содержащим ионы  $\text{OH}^-$ .

Так, если вместо раствора сульфата меди(II) взять раствор хлорида или нитрата меди(II) и т. д., а вместо раствора гидроксида натрия воспользоваться раствором гидроксида калия или бария, то краткое ионно-молекулярное уравнение реакции будет таким же, как и в предыдущем примере:

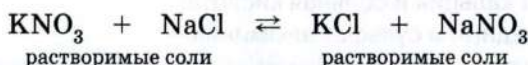


Следовательно, краткое ионно-молекулярное уравнение в отличие от молекулярного уравнения химической реакции относится не к одной какой-нибудь реакции между конкретными веществами, а к целой группе аналогичных реакций, т. е. имеет более общий характер.

#### РЕАКЦИИ, НЕ ПРОТЕКАЮЩИЕ В РАСТВОРЕ

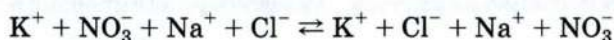
Если исходными веществами являются сильные электролиты и при их смешивании не образуются малодиссоциирующие, нерастворимые и газообразные вещества, то *такие реакции не протекают в растворе*.

Например:



В данной реакции не образуется ни осадок, ни газ, ни слабый электролит.

Полное ионно-молекулярное уравнение:



Краткое ионно-молекулярное уравнение написать нельзя. Согласно теории электролитической диссоциации, реакция не



протекает, образуется равновесная система, в которой одновременно находятся все ионы. Уравнения таких реакций не пишут.



### Лабораторный опыт 3

#### РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСТВОРЕ

Пронумеруйте четыре пробирки. В первую пробирку налейте раствор карбоната натрия и хлороводородную кислоту, во вторую — растворы хлорида железа(III) и гидроксида натрия, в третью — ацетата натрия и серной кислоты, в четвертую — хлорида калия и сульфата натрия.

Объясните наблюдаемые явления и напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

**Т** 1. Обратимо диссоциируют все вещества набора:

а)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;      в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ;

б)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ;      г)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ .

Напишите уравнения их диссоциации.

2. Укажите, какие из приведенных ниже пар веществ могут вступать в реакцию в водной среде:

а) карбонат калия и гидроксид бария;

б) фосфорная кислота и нитрат калия;

в) карбонат кальция и соляная кислота;

г) нитрат меди(II) и сульфат алюминия.

Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Объясните, почему они протекают.

3. Составьте по два различных молекулярных уравнения, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:

а)  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ;

б)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .



## Реакции с изменением степеней окисления атомов химических элементов

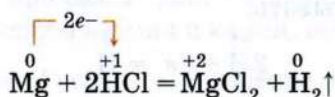
### § 19

#### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

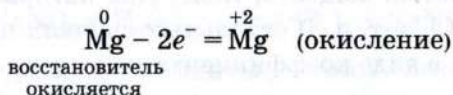


Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов всех или некоторых элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называют окислительно-восстановительными.

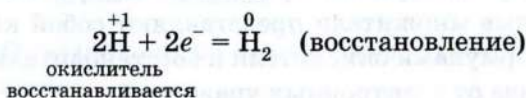
Степень окисления изменяется в результате перераспределения электронной плотности на атомах. Для упрощения на практике принято говорить о передаче электронов от одних частиц другим, например:



Вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления, называют восстановителем. Восстановитель, отдавая электроны, окисляется:



Вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления, называют окислителем. Окислитель, присоединяя электроны, восстанавливается:





Повышение и понижение степеней окисления атомов происходит одновременно. При этом общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем.

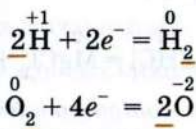
Вам известен один из методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций — метод электронного баланса.

### Алгоритм составления уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

1. Составить схему реакции, т. е. записать формулы исходных веществ и продуктов реакции.
2. Определить элементы, атомы которых изменили степень окисления в реакции. Найти среди исходных веществ окислитель и восстановитель.
3. Составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления.



Если в формуле окислителя (восстановителя) или продукта его восстановления (окисления) указаны два атома, изменяющие степень окисления ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т. д.), то в электронном уравнении это надо учитывать:



При этом цифру «2» ставят внизу (в виде индекса) только в формулах простых веществ, молекулы которых двухатомны:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т. д. В остальных случаях цифру ставят перед формулой в виде коэффициента.

4. Составить схему электронного баланса. Для этого к электронным уравнениям необходимо подобрать множители так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении. Найденные множители представляют собой коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя, их надо записать справа от электронных уравнений.



5. Перенести найденные коэффициенты в схему реакции и поставить их перед формулами продуктов окисления и восстановления, а затем — перед формулами окислителя и восстановителя.

6. Расставить коэффициенты перед формулами оставшихся веществ в следующей последовательности: вещества, содержащие: а) атомы *металлов и кислотные остатки* (если они принимают участие в реакции); б) атомы *водорода*; в) атомы *кислорода*.

7. Подсчитать число атомов кислорода в обеих частях схемы. Если оно окажется одинаковым, то коэффициенты определены правильно.

8. Заменить стрелку между частями схемы, указывающую только направление процесса, знаком равенства, указывающим на то, что закон сохранения массы веществ выполнен: число одних и тех же атомов в правой и левой частях уравнения одинаково.

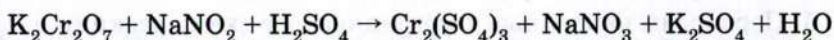
Некоторые окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: кислотной, щелочной или нейтральной. Обычно для создания кислотной среды добавляют серную кислоту (см. приведенное ниже задание). Соляную и азотную кислоты применяют реже, так как первая способна окисляться, а вторая сама является сильным окислителем и может вызывать побочные процессы. Для создания щелочной среды применяют гидроксиды натрия и калия, нейтральной — воду.



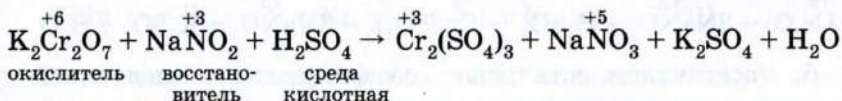
**Задание.** Составьте уравнение реакции окисления нитрита натрия дихроматом калия в кислотной среде.

### Решение

1. Составляем схему реакции:



2. Определяем элементы, атомы которых изменили степень окисления, и находим окислитель и восстановитель:

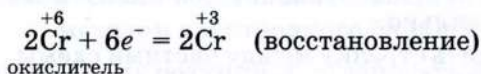
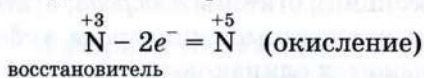


$\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  — окислитель за счет атома хрома в высшей степени окисления;

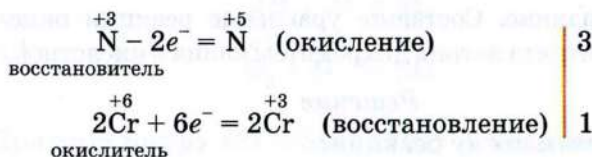


$\text{NaNO}_2^{+3}$  обладает окислительно-восстановительной двойственностью за счет атома азота в промежуточной степени окисления, но так как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является сильным окислителем, то  $\text{NaNO}_2$  в данном случае играет роль восстановителя.

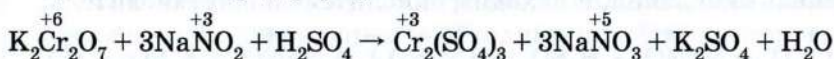
3. Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления. Учитываем, что в формуле окислителя  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  указаны два атома хрома:



4. Составляем схему электронного баланса. Для этого подбираем множители — коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя. Восстановитель  $\overset{+3}{\text{N}}$  отдает два электрона, окислитель  $\overset{+6}{2\text{Cr}}$  принимает шесть электронов. Находим наименьшее общее кратное. Оно равно шести. Делим наименьшее общее кратное на число отданных электронов, т. е. на два (для первого уравнения), и получаем коэффициент 3. Делим наименьшее общее кратное на число принятых электронов, т. е. на шесть (для второго уравнения), и получаем коэффициент 1. Следовательно, основными коэффициентами являются 3 и 1, их записываем справа:

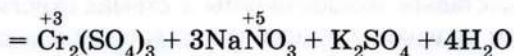
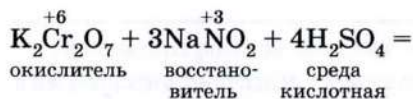


5. Переносим найденные коэффициенты в схему реакции и ставим перед формулами продуктов окисления и восстановления, а затем — перед формулами окислителя и восстановителя:



6. Расставляем остальные коэффициенты в следующей последовательности: сначала уравниваем число атомов металлов и кислотных остатков, затем число атомов водорода и, наконец, — кислорода:





7. Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях схемы: в левой — 29, в правой — 29, т. е. коэффициенты определены верно.

8. Ставим между частями схемы знак равенства.



### Лабораторный опыт 4

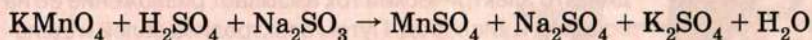
#### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Внесите гранулу цинка в пробирку с раствором сульфата меди(II), объясните наблюдаемое.

2. К раствору хлорида железа(III) прилейте несколько капель раствора иодида калия. Что наблюдается?

Напишите уравнения проведенных реакций, составьте схемы электронного баланса, укажите окислители и восстановители, процессы окисления и восстановления.

3. В четыре пронумерованные пробирки налейте 1–2 см<sup>3</sup> разбавленного раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора серной кислоты, во вторую — концентрированного раствора гидроксида калия, в третью — воды, четвертую пробирку оставьте в качестве контрольной. Затем в первые три пробирки прилейте, осторожно взбалтывая, раствор сульфита натрия. Отметьте, как изменяется окраска раствора в каждой пробирке. К схемам реакций

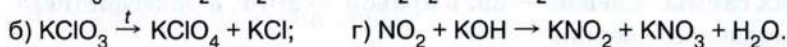


составьте схемы электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, среду, а также формулы продуктов восстановления перманганата калия в различных средах и их окраску.

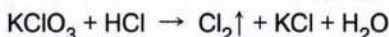


## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель для каждой реакции:



2. Вычислите количество вещества хлора, который выделится при взаимодействии 24,5 г бертолетовой соли с концентрированной соляной кислотой:



Подберите коэффициенты методом электронного баланса.

## § 20

### ЭЛЕКТРОЛИЗ\*

*Электролиз — это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита с погруженными в него электродами.*

Действие электрического тока на различные вещества изучал английский ученый Г. Дэви.



**Гемфри Дэви**  
(1778—1829)

Английский химик и физик. Один из основателей электрохимии. Он изучал электролиз воды и подтвердил, что электрический ток вызывает разложение ее на водород и кислород. Путем электролиза солей и щелочей получил калий, натрий, барий, кальций, стронций и магний. Открыл опьяняющее и обезболивающее действие оксида азота(I) — «веселящего газа» — и определил его состав. Установил каталитическое действие платины и палладия. Изобрел безопасную рудничную лампу.

\* В непрофильных классах профилированных школ этот раздел подлежит изучению, но не включается в требования к уровню подготовки учащихся.



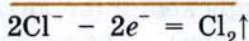
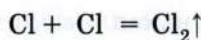
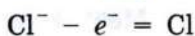
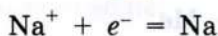
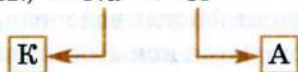
При электролизе за счет электрической энергии протекают химические реакции — *восстановление на катоде и окисление на аноде*.

Сущность электролиза изображают с помощью схемы, которая показывает диссоциацию электролита, направление движения ионов, процессы на электродах и выделяющиеся вещества.

#### ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВА ЭЛЕКТРОЛИТА С ИНЕРТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В расплаве электролита присутствуют только ионы, образовавшиеся при его диссоциации, они и участвуют в окислительно-восстановительном процессе.

Рассмотрим электролиз расплавленного хлорида натрия. В расплаве хлорид натрия находится в виде ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При подключении электродов к источнику постоянного электрического тока ионы приобретают направленное движение — катионы  $\text{Na}^+$  движутся к катоду (К) и принимают от него электроны, а анионы  $\text{Cl}^-$  — к аноду (А) и отдают электроны (рис. 26):



На катоде образуется металлический натрий, на аноде — газообразный хлор.

Если сложить уравнения полуреакций, протекающих на катоде и аноде (предварительно умножив первое на 2 для уравнивания числа электронов, участвующих в катодном и анодном процессах), то получим общее уравнение электролиза расплава хлорида натрия:

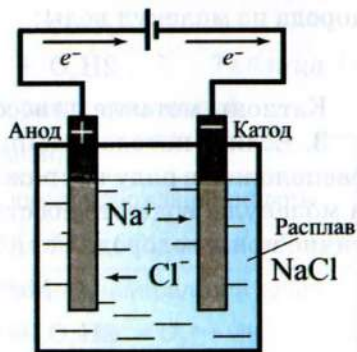
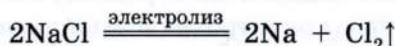
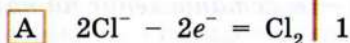
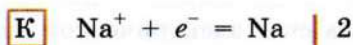


Рис. 26. Электролиз расплава хлорида натрия





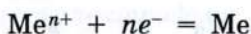
## ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА С ИНЕРТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В отличие от расплава в растворе электролита присутствуют еще и молекулы воды, а также ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  — продукты диссоциации воды. В связи с этим при электролизе раствора электролита возле катода и анода скапливаются конкурирующие друг с другом, а также с молекулами воды ионы.

Рассмотрим порядок восстановления катионов на катоде и окисления анионов на аноде.

*Последовательность разрядки катионов на катоде* зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений (табл. 16):

1. Если у катода накапливаются катионы металла, который находится в ряду напряжений после водорода, и молекулы воды, то на катоде восстанавливаются ионы металла:

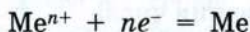


2. Если у катода накапливаются катионы металла, стоящего в начале ряда напряжений (от лития до алюминия включительно), и молекулы воды, то на катоде восстанавливаются ионы водорода из молекул воды:



Катионы металла не восстанавливаются, остаются в растворе.

3. Если у катода накапливаются катионы металла, который расположен в ряду напряжений между алюминием и водородом, и молекулы воды, то восстанавливаются и ионы металла, и частично ионы водорода из молекул воды:



4. Если в растворе находится смесь катионов разных металлов, то сначала восстанавливаются катионы менее активного металла.



5. При электролизе раствора кислоты на катоде восстанавливаются катионы водорода:

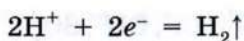


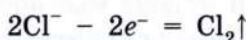
Таблица 16

**Катодные процессы в водных растворах солей**

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb	$\text{H}_2$	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$		$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$

Последовательность разрядки анионов на аноде зависит от природы аниона (табл. 17):

1. При электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) на аноде окисляются анионы кислотных остатков:



2. При электролизе растворов солей кислородсодержащих кислот и фторидов на аноде идет процесс окисления гидроксид-ионов из молекул воды:



3. При электролизе растворов щелочей окисляются гидроксид-ионы:



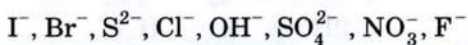
Таблица 17

**Анодные процессы в водных растворах солей**

Кислотный остаток (анион) $\text{A}^{n-}$	
бескислородной кислоты ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ и др.)	кислородсодержащей кислоты ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ и др.) и $\text{F}^-$
Окисление аниона (кроме фторид-иона) $\text{A}^{n-} - ne^- = \text{A}$	В кислотной, нейтральной средах $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ В щелочной среде $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$



Анионы по их способности окисляться располагаются в следующем порядке:



Восстановительная активность уменьшается

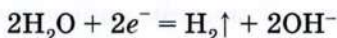
Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия:



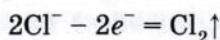
К

А

$\text{Na}^+$  и  $\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)$  — конкурирующие частицы. Натрий в ряду напряжений стоит левее алюминия, поэтому на катоде восстанавливаются ионы водорода из молекул воды:



$\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O} (\text{OH}^-)$  — конкурирующие частицы. Хлорид-ион — остаток бескислородной кислоты, поэтому на аноде окисляются ионы хлора:



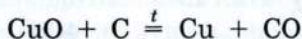
Общее уравнение электролиза раствора  $\text{NaCl}$ :



## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

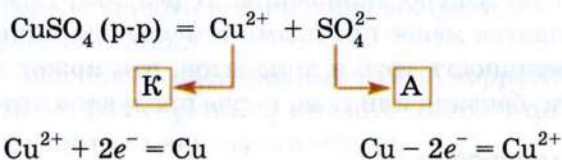
В металлургической промышленности электролизом расплавов природных соединений получают активные металлы (калий, натрий, бериллий, магний, кальций, барий), электролизом растворов солей — такие металлы, как цинк, кадмий, кобальт. В химической промышленности электролиз используют для получения фтора, хлора, водорода, кислорода, гидроксидов натрия и калия, бертолетовой соли и других веществ.

Электролиз применяют для очистки некоторых металлов от примесей. Например, в промышленности медь получают восстановлением из оксида меди(II) углеродом (коксом):





При этом образуется загрязненная медь — «черновая», ее очищают от примесей *электролитическим рафинированием*. Для этой цели в качестве анода используют листы из черновой меди, в качестве катода — пластинки чистой меди, электролитом служит раствор сульфата меди(II). При прохождении электрического тока через электролит ионы меди из раствора восстанавливаются на катоде, а на медном аноде протекает обратный процесс — окисление атомов меди:



Таким образом, при использовании растворимого анода электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде, при этом общее число ионов металла в растворе не изменяется.

Электролиз с растворимым анодом используют для нанесения металлических покрытий (из хрома, золота, никеля, серебра), что предохраняет металлические изделия от коррозии, придает им декоративный вид. При этом катодом является металлическое изделие, а анодом — металл, которым покрывают изделие. Электролитом служит раствор соли осаждаемого металла.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте схемы электролиза расплавов хлорида кальция и гидроксида калия.
2. При электролизе расплава хлорида калия на аноде выделилось 44,8 л газа (н. у.). Составьте схему электролиза расплава соли. Определите количество вещества соли, подвергшейся электролизу.
- Т** 3. При электролизе раствора хлорида меди(II) на катоде выделилось 3,2 г металла, а на аноде — газ объемом (л, при н. у.):  
 а) 0,28;      б) 0,56;      в) 1,12;      г) 2,24.



**КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ\***

*Коррозия* (от лат. *corrosio* — разъедание) — это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате взаимодействия с окружающей средой.

Коррозия металлов — необратимый процесс. Она наносит большой ущерб экономике. В результате коррозии металлы становятся менее прочными и менее пластичными, нарушается герметичность труб и аппаратов, что может привести к утечке нефти, бензина или газа, порче продуктов питания.

**ВИДЫ КОРРОЗИИ**

В зависимости от условий, в которых протекает коррозия, и механизма взаимодействия металлов с окружающей средой различают химическую и электрохимическую коррозию.

*Химическая коррозия* протекает в сухих газах (*газовая коррозия*) при повышенной температуре и не сопровождается возникновением электрического тока. Газовой коррозии подвергаются металлы при термической обработке (ковка, прокат), детали двигателей внутреннего сгорания, арматура печей и т. д.

Отличительная особенность химической коррозии — образование продуктов коррозии (например, оксидных пленок) непосредственно в местах соприкосновения металла с агрессивной средой. По этой причине скорость коррозионного процесса определяется не только природой металла, но и свойствами образовавшихся оксидных пленок. Например, на поверхности щелочных и щелочно-земельных металлов в процессе окисления кислородом воздуха образуются толстые рыхлые оксидные пленки, через которые свободно проникает кислород, поэтому они не защищают металл от разрушения. На поверхности же цинка, алюминия, никеля, хрома и некоторых других металлов формируются сплошные тонкие и эластичные оксидные пленки, которые изолируют металл от агрессивной среды. Именно эти металлы применяют в качестве легирующих добавок к стали

---

\* В непрофильных классах профилированных школ этот раздел подлежит изучению, но не включается в требования к уровню подготовки учащихся.



и для нанесения защитных покрытий на изделия, работающие в условиях газовой коррозии.

Химическая коррозия протекает не только в сухих газах, но и в жидких неэлектролитах (бензин, керосин, сероуглерод и т. д.), например коррозия бензобаков, нефтепроводов, нефтехимического оборудования.

*Электрохимическая коррозия* протекает в растворах электролитов (кислоты, основания, соли, морская и речная вода, влажная почва, атмосфера влажного газа) и сопровождается возникновением электрического тока.

Для выяснения механизма электрохимической коррозии рассмотрим два примера: растворение в кислоте чистого цинка и цинка, который находится в контакте с медью.

1. Известно, что большинство химически чистых металлов устойчивы к воздействию внешней среды. Так, если химически чистый цинк поместить в соляную кислоту, то сначала реакция протекает быстро, а затем постепенно замедляется. Это обусловлено тем, что ионы цинка переходят в раствор и образуют у поверхности металла слой положительно заряженных ионов, который служит барьером, препятствующим проникновению одноименно заряженных ионов водорода к поверхности металла. Кроме того, при растворении цинка на его поверхности в кристаллической решетке накапливаются электроны (рис. 27а), которые затрудняют дальнейший переход поверхностных ионов цинка в раствор. Это и приводит к постепенному замедлению взаимодействия цинка с кислотой.

2. Если же цинк находится в контакте с медью, то растворение цинка ускоряется. В ряду напряжений металлов медь находится после водорода и с кислотами, которые являются окислителями за счет ионов водорода  $H^+$ , не взаимодействует, поэтому в кри-

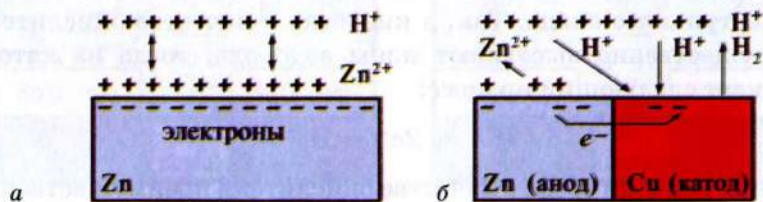
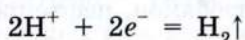


Рис. 27. Растворение в кислоте: а — чистого цинка; б — цинка в контакте с медью

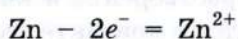


таллической решетке меди (в отличие от цинка) свободные электроны не накапливаются. При контакте этих двух металлов свободные электроны цинка переходят на поверхность меди и беспрепятственно восстанавливают ионы водорода (рис. 27б):



Следовательно, в этом случае наряду с *химическими* процессами (отдача электронов) протекают и *электрические* (перенос электронов от одного металла к другому).

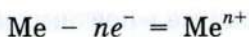
В результате перетекания избыточных электронов на поверхность меди цинк снова окисляется, т. е. его ионы переходят в раствор:



Вновь появившиеся избыточные электроны перемещаются к меди и т. д. Кроме того, поверхностные ионы цинка теперь не удерживаются электростатическим притяжением электронов и распределяются по раствору, поэтому цинк в контакте с медью взаимодействует с кислотой быстрее. Таким образом, усиление коррозии цинка в контакте с медью объясняется возникновением короткозамкнутого гальванического элемента, в котором цинк выполняет роль анода, а медь — катода.

Аналогично происходит коррозия и других металлов, которые, как правило, неоднородны и содержат те или иные примеси. В присутствии электролитов одни участки поверхности металла играют роль анода, другие — катода.

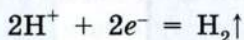
На *аноде* происходит окисление атомов металла:



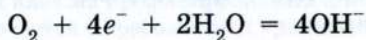
При этом на металле остаются избыточные электроны.

Роль анода выполняет более активный металл.

На *катоде* частицы окислителя принимают электроны, которые поступают с анода. Так, в кислотах в качестве окислителя преимущественно выступают ионы водорода, тогда на катоде протекает следующий процесс:



В нейтральной среде в качестве окислителя преимущественно выступает растворенный кислород:





Роль катода выполняют менее активный металл или примесные включения.

Приблизительно можно считать, что скорость разрушения металла тем больше, чем дальше друг от друга расположены соприкасающиеся металлы в ряду напряжений.

При электрохимической коррозии, в отличие от химической, продукты коррозии (например, осадок) образуются не на поверхности корродирующего металла, а в объеме раствора.

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Существуют различные способы защиты металлов от коррозии.

Один из них — *легирование металлов*, т. е. получение сплавов, которые устойчивы к коррозии (например, нержавеющей стали, содержащей до 18% хрома и до 10% никеля).

*Изоляция металла* от окружающей среды достигается применением защитных покрытий. Различают три вида покрытий: *неметаллические* (покрытия лаками, красками, эмалями и т. д.), *химические* (фосфатные, оксидные, нитридные и т. д., образующиеся на поверхности металла при его обработке соответствующими веществами), *металлические* (образуются при никелировании, хромировании, лужении — покрытия оловом).

В зависимости от роли, которую выполняет металлическое покрытие относительно защищаемого металла, различают анодные и катодные покрытия.

Если защищаемый металл покрыт менее активным металлом, то это *катодное покрытие*. Например, для железа катодным служит оловянное покрытие. При нарушении целостности катодного покрытия в среде электролита возникает гальванический элемент, в котором анод — железо — разрушается, а катод — олово — остается защищенным (рис. 28а).

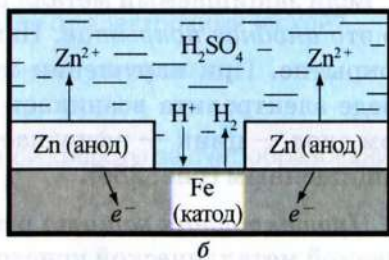
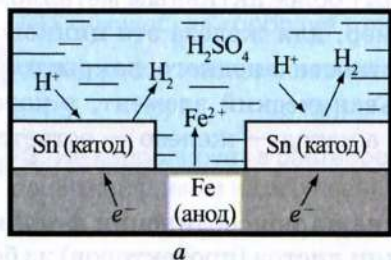
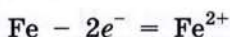


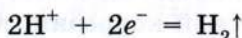
Рис. 28. Схема коррозии железа в кислой среде:  
а — луженого; б — оцинкованного



На аноде происходит окисление атомов железа:

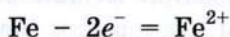


На катоде (олово) в кислотной среде восстанавливаются ионы водорода:

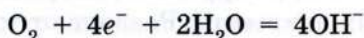


В анодном пространстве накапливаются ионы железа, в катодном — ионы кислотного остатка, в результате этого в растворе увеличивается концентрация растворимой соли железа(II).

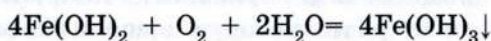
В нейтральной среде (влажный воздух, вода) в присутствии кислорода на аноде также окисляются атомы железа:



На катоде восстанавливается кислород:



В растворе образуется гидроксид железа(II), который в присутствии кислорода окисляется в гидроксид железа(III):



Уменьшение влажности (высыхание продуктов коррозии) приводит к частичной дегидратации гидроксида железа(III), в результате образуется ржавчина, состав которой условно записывают формулой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В связи с этим катодное покрытие применяется там, где исключается вероятность его механического нарушения, например на внутренней поверхности консервных банок.

Если защищаемый металл покрыт более активным металлом, то это *анодное покрытие*. Например, для железа это цинковое покрытие. При нарушении целостности анодного покрытия в среде электролита возникает гальванический элемент, в котором анод — цинк — разрушается, а катод — железо — остается защищенным (рис. 28б).

*Протекторная защита* основана на присоединении к защищаемой металлической конструкции листов (протекторов) из более активного металла (рис. 29). В образовавшейся гальваниче-



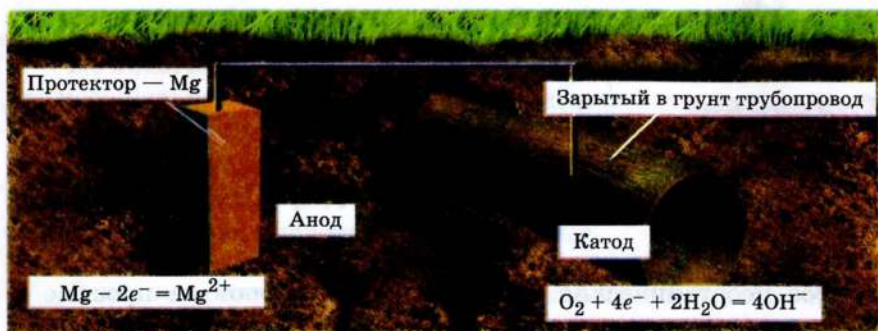


Рис. 29. Протекторная защита трубопровода от коррозии

ской паре протектор выполняет роль анода, а защищаемая конструкция — катода. Протектор разрушается, предохраняя защищаемый металл. В качестве протектора используют изделия из цинка, магниевых сплавов. Данным методом защищают трубопроводы и емкости, находящиеся под землей, корпуса морских судов и корабельные винты.

*Изменение свойств агрессивной среды* достигается двумя путями: 1) удалением из нее веществ, которые усиливают коррозию металлов (например, кислород можно удалить кипячением); 2) добавлением веществ, которые замедляют коррозию, — *ингибиторов*. Например, в нейтральной среде в качестве ингибиторов можно использовать некоторые соли органических кислот, а также фосфаты, карбонаты, силикаты натрия и др.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем химическая коррозия отличается от электрохимической?
2. Коррозия железа усиливается при его контакте с:
  - а) Pb;
  - б) Zn;
  - в) Mg;
  - г) Mn.
3. Не корродирует в растворе серной кислоты за счет образования защитной пленки на его поверхности:
  - а) Zn;
  - б) Mg;
  - в) Fe;
  - г) Pb.
4. Составьте схемы процессов коррозии оцинкованного железа при нарушении целостности покрытия в кислотной и нейтральной средах.



# Сложные неорганические вещества

Все неорганические вещества подразделяют на простые и сложные (неорганические соединения). Неорганические соединения делят на классы. Каждый класс объединяет вещества, сходные по составу и свойствам. Зная особенности классов соединений, можно охарактеризовать свойства отдельных их представителей. Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, основания, кислоты и соли.

В данном разделе приведены обобщенные и углубленные сведения о классификации и свойствах неорганических соединений важнейших классов.

## § 22

### ОКСИДЫ



*Оксиды — это соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления  $-2$ . Состав оксидов выражается общей формулой  $\text{Э}_x\text{O}_y$ , где Э — любой элемент. Числовые значения  $x$  и  $y$  определяются степенью окисления элемента.*

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оксиды могут быть твердыми ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ), жидкими ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и газообразными ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ). Они обладают разнообразной окраской: оксид меди(II)  $\text{CuO}$  — черный, оксид цинка  $\text{ZnO}$  — белый, оксид свинца(II)  $\text{PbO}$  — желтый, оксид азота(III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  — синий, оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  — ярко-красный и т. д.



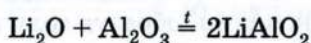
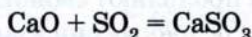
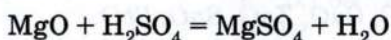
## КЛАССИФИКАЦИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По химическим свойствам оксиды классифицируют на *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Последним не соответствуют кислотные гидроксиды, они не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями, следовательно, не образуют солей. К ним относятся оксиды  $\text{SiO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  и др. Солеобразующие оксиды делят на основные, кислотные и амфотерные.

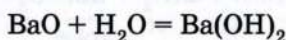
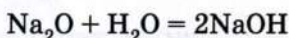
*Основные оксиды* — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют основания, например:



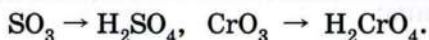
*Основные оксиды образуют только металлы, как правило, в степени окисления +1 и +2 (исключения —  $\text{BeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ). Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами:*



Оксиды активных металлов (щелочных и щелочно-земельных —  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) взаимодействуют с водой с образованием щелочей:

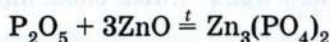
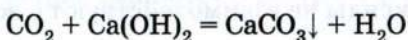


*Кислотные оксиды* — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют кислоты, например:



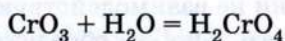
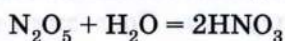
*Кислотные оксиды образуют все неметаллы независимо от степени окисления (исключения — несолеобразующие оксиды  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}$  и др.) и металлы в степени окисления +5 и выше.*

Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, основными и амфотерными оксидами:

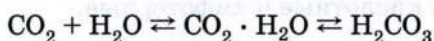




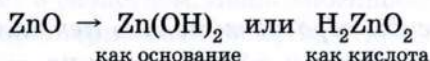
Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой с образованием кислот (*исключение —  $\text{SiO}_2$* ):



Оксиды углерода(IV) и серы(IV) реагируют с водой обратимо:

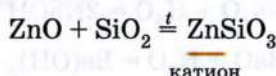
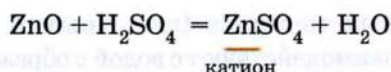


*Амфотерные оксиды* — это оксиды, которым соответствуют гидроксиды, проявляющие свойства как оснований, так и кислот, например:

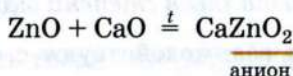
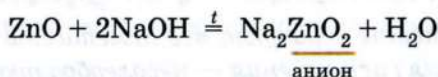


*Амфотерные оксиды образуют только металлы и, как правило, в степени окисления +3 и +4. Амфотерными являются также оксиды  $\text{BeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ .*

Амфотерные оксиды проявляют свойства как основных, так и кислотных оксидов. Как основные они взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли *катионного* типа:



Как кислотные они взаимодействуют при сплавлении с твердыми основаниями (щелочами) и основными оксидами, образуя соли *анионного* типа:



Амфотерные оксиды не взаимодействуют с водой.

Таким образом, с повышением степени окисления атомов элемента усиливаются кислотные свойства его оксидов и гидроксидов:



$\overset{+2}{\text{CrO}}$   
основный оксид

$\overset{+3}{\text{Cr}_2\text{O}_3}$   
амфотерный оксид

$\overset{+6}{\text{CrO}_3}$   
кислотный оксид

$\text{Cr(OH)}_2$   
основный гидроксид  
(основание)

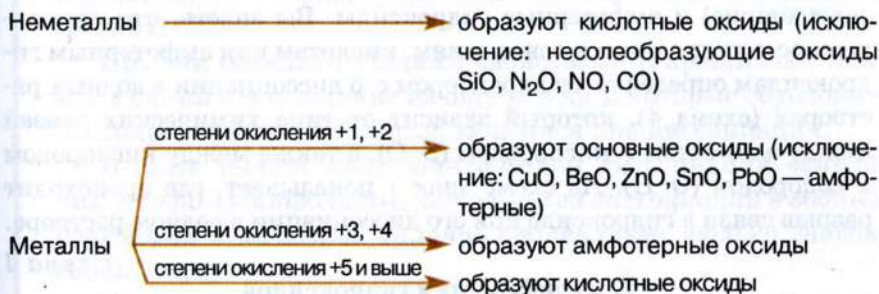
$\text{Cr(OH)}_3$   
 $\text{H}_3\text{CrO}_3$   
амфотерный  
гидроксид

$\text{H}_2\text{CrO}_4$   
кислотный  
гидроксид

Итак, характер свойств оксида зависит от того, атомы какого элемента и в какой степени окисления его образуют (схема 3).

### Состав и свойства оксидов

Схема 3



### Лабораторный опыт 5

#### РАСПОЗНАВАНИЕ ОКСИДОВ

С помощью химических реакций распознайте оксид кальция и оксид цинка. Составьте уравнения соответствующих реакций в кратком ионно-молекулярном виде.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** Вода реагирует с каждым оксидом набора:  
а)  $\text{NO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ;                      в)  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ;  
б)  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;                  г)  $\text{CO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ .  
Напишите уравнения реакций воды с оксидами этого набора.
- Т 2.** Гидроксид натрия реагирует в растворе с каждым оксидом набора:  
а)  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;                  в)  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ;  
б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BeO}$ ;                  г)  $\text{NO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ .  
Напишите уравнения этих реакций в ионно-молекулярном виде.



3. Для полного растворения 0,05 моль оксида меди(II) использовано 300 г раствора серной кислоты. Определите массовую долю сульфата меди(II) в полученном растворе.

## § 23

### ГИДРОКСИДЫ

#### КЛАССИФИКАЦИЯ ГИДРОКСИДОВ

*Гидроксиды* — это соединения, содержащие гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ . Гидроксиды подразделяют на основания, кислоты (кислородсодержащие) и амфотерные гидроксиды. Вы знаете, что принадлежность гидроксида к основаниям, кислотам или амфотерным гидроксидам определяется характером его диссоциации в водных растворах (схема 4), который зависит от типа химических связей между элементом и кислородом ( $\text{Э}-\text{O}$ ), а также между кислородом и водородом ( $\text{O}-\text{H}$ ). На схеме знак  $\times$  показывает, где происходит разрыв связи в гидроксиде при его диссоциации в водном растворе.

Схема 4

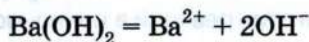
#### Классификация гидроксидов в зависимости от характера их диссоциации



#### ДИССОЦИАЦИЯ ОСНОВАНИЙ



Растворимые в воде основания являются сильными электролитами (исключение — раствор аммиака) и при растворении в воде они практически полностью диссоциируют на катионы металла и гидроксид-ионы:





Слабые многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{OH}^-$  I ступень; гидроксокатион  $\text{MgOH}^+$  образует основные соли, например  $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$

$\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$  II ступень; катион  $\text{Mg}^{2+}$  образует средние соли, например  $\text{MgSO}_4$

*Ступенчатая диссоциация многокислотных оснований обуславливает образование двух видов солей: основных и средних.*

Щелочи обладают общими свойствами (окрашивают лакмус в синий цвет, мылкие на ощупь и др.), которые обусловлены гидроксид-ионами, образующимися при диссоциации.

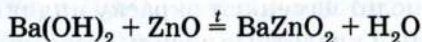
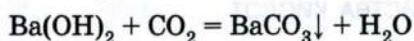
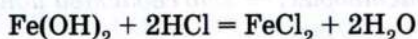
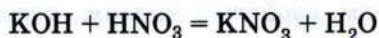
В свете теории электролитической диссоциации **основания** — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов отщепляют только гидроксид-ионы.

Таким образом, свойства оснований, которые они проявляют в водных растворах, — это свойства гидроксид-ионов.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

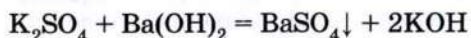
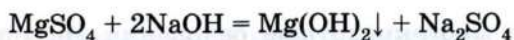
1. Водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов. Нерастворимые основания на индикаторы практически не действуют (исключение —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

2. Основания, как и основные оксиды, взаимодействуют с кислотами (в реакцию нейтрализации вступают как растворимые, так и нерастворимые основания), кислотными и амфотерными оксидами, образуя соли:

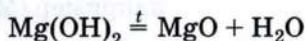


3. Щелочи реагируют с растворимыми солями, если образуются нерастворимые в воде новое основание или новая соль:





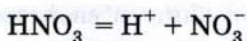
4. Нерастворимые основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:



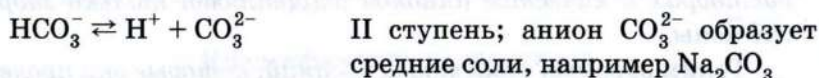
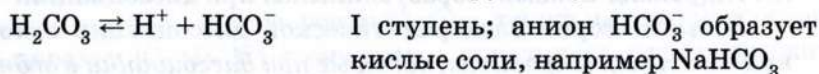
#### ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ



Кислоты в водных растворах диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотного остатка:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



*Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот обуславливает образование двух видов солей: кислых и средних.*

Кислоты обладают общими свойствами: они нейтрализуют основания, окрашивают лакмус в красный цвет, при взаимодействии с металлами выделяют водород (исключение — азотная и концентрированная серная кислоты), имеют кислый вкус и др., эти свойства обусловлены положительно заряженными ионами  $\text{H}^+$ , образующимися при диссоциации.

В свете теории электролитической диссоциации **кислоты** — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов отщепляют только ионы водорода.

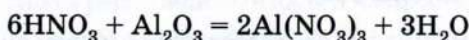
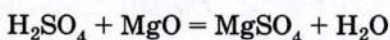
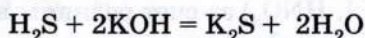
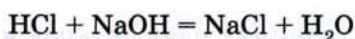
Таким образом, *свойства кислот, которые они проявляют в водных растворах, — это свойства ионов водорода.*

#### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

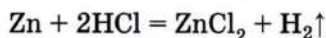
1. Растворы кислот изменяют окраску индикаторов.

2. Кислоты, как и кислотные оксиды, взаимодействуют со всеми основаниями (реакция нейтрализации), основными и амфотерными оксидами, образуя соли и воду:



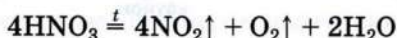


3. Кислоты (исключение — азотная и концентрированная серная кислоты\*) взаимодействуют с металлами, расположенными в ряду напряжений *до водорода*, с образованием соли и выделением водорода:

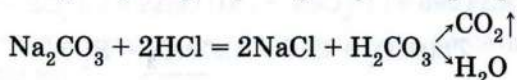
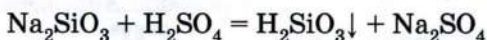
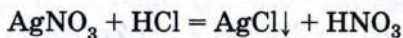


*В этих реакциях окислителями являются ионы водорода.*

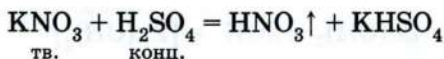
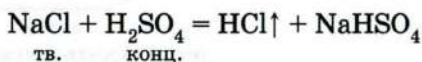
4. Некоторые кислоты при нагревании разлагаются:



5. Кислоты вступают в реакции обмена с солями, если образующаяся соль относится к нерастворимым веществам или образующаяся кислота — к нерастворимым, слабым или непрочным кислотам:



6. Сильные кислоты вытесняют более слабые или более летучие из их солей. Так, нелетучая концентрированная серная кислота вытесняет летучие из их солей. Например:



\* Реакции этих кислот с металлами рассматриваются в главе VII «Простые вещества».



В приведенных реакциях одна сильная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) вытесняет другую ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) за счет разницы в летучести. Подобные реакции в водной среде не протекают.

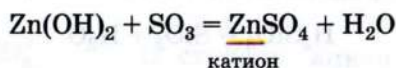
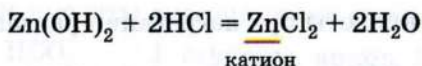
#### АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Амфотерным оксидам соответствуют *амфотерные гидроксиды*.

В воде амфотерные гидроксиды практически не диссоциируют на ионы.

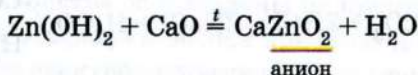
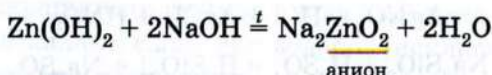
В зависимости от условий реакции они могут проявлять свойства как *нерастворимых в воде оснований*, так и *нерастворимых в воде кислот*.

1. Как основания они взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли *катионного* типа:

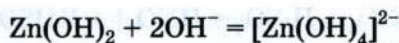
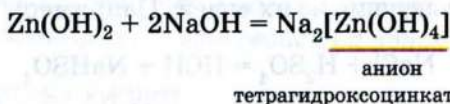


2. Как кислоты они взаимодействуют с основаниями и основными оксидами, образуя соли *анионного* типа.

При сплавлении со щелочами и основными оксидами они образуют средние соли:



При взаимодействии с растворами щелочей амфотерные гидроксиды образуют растворимые комплексные соли:



3. Амфотерные гидроксиды при нагревании разлагаются:







## Лабораторный опыт 6

### РАСПОЗНАВАНИЕ КАТИОНОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ И ЦИНКА

Одним реактивом распознайте, в какой из пробирок находятся растворы солей: хлорида натрия, хлорида магния и хлорида цинка.

Напишите уравнения реакций, соблюдая последовательность распознавания, в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

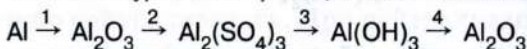
### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

**Т** 1. Гидроксид натрия реагирует в растворе с каждым веществом набора:

- а)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ;      в)  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ;  
б)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ;      г)  $\text{CaO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

Напишите уравнения реакций гидроксида натрия с веществами этого набора.

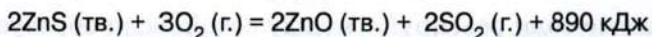
2. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



Для реакций 2, 3 напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

3. К раствору сульфата меди(II) прилили 250 г 8%-ного раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массу образовавшегося осадка.

4. По термохимическому уравнению



рассчитайте количество теплоты, которое выделится при обжиге 164 кг сульфида цинка.

5. Оксид цинка обработали раствором объемом  $215 \text{ см}^3$  ( $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$ ) с массовой долей серной кислоты 20%. Рассчитайте массу образовавшейся соли.

## § 24

### СОЛИ

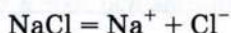
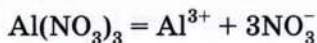
В зависимости от состава катионов и анионов различают *средние, кислые и основные соли*.





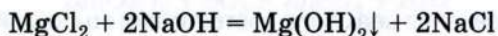
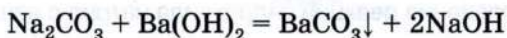
Средние соли содержат ионы металла и кислотного остатка ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ).

В свете теории электролитической диссоциации *средние соли — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков:*

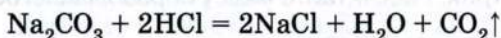
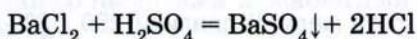


Рассмотрим химические свойства средних солей.

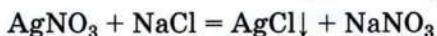
1. Растворимые соли взаимодействуют со щелочами с образованием соли и основания, если один из продуктов реакции нерастворим:



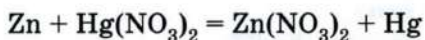
2. Соли реагируют с кислотами с образованием соли и кислоты, если образуется осадок, газ или слабодиссоциирующее вещество:



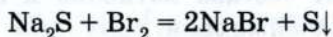
3. Растворимые соли реагируют между собой, если образуется нерастворимая соль:



4. Растворимые соли взаимодействуют с металлами. Металлы, начиная с магния, вытесняют следующие за ними в ряду напряжений из растворов их солей:

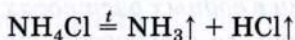


5. Растворимые соли бескислородных кислот взаимодействуют с некоторыми неметаллами. Более активный неметалл вытесняет менее активный из раствора его соли:





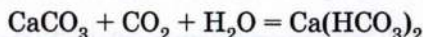
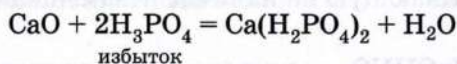
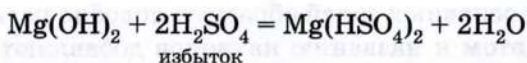
6. Некоторые соли при нагревании разлагаются:



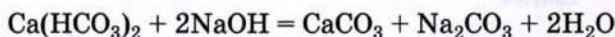
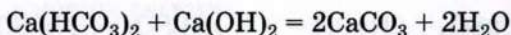
### КИСЛЫЕ СОЛИ

Кислые соли содержат кислотные остатки, в составе которых есть водород ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

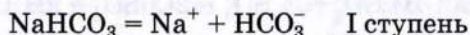
Кислые соли можно получить действием избытка *многоосновной* кислоты на основания, оксиды (основные или амфотерные), а также на средние соли *многоосновных* кислот:



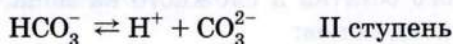
Кислую соль можно перевести в среднюю. Для этого ее нужно нейтрализовать. При нейтрализации тем же основанием, которое образует данную соль, получают одну среднюю соль, а при нейтрализации другим основанием — две средние соли. Для перевода кислой соли в среднюю *предпочтительно брать растворимое основание*:



Кислые соли диссоциируют *ступенчато*. Диссоциация по первой ступени идет по типу сильного электролита с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка, содержащего водород:



При диссоциации по второй ступени (протекает слабее, чем по первой) образуются катион водорода и анион кислотного остатка:





Следовательно, *кислые соли* — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов образуют ионы металла и водорода, а в качестве анионов — ионы кислотного остатка. Кислые соли, как правило, растворимы в воде.

## ОСНОВНЫЕ СОЛИ

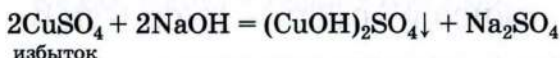
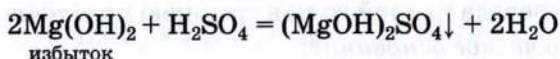
Основные соли состоят из катионов металла, связанных с одним или несколькими гидроксид-ионами, и кислотных остатков ( $\text{ZnOHNO}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$ ).

Названия основных солей образуют подобно названиям средних, но при этом к названию катионов добавляют часть слова *гидроксо-*, указывающую на наличие незамещенных гидроксид-ионов:

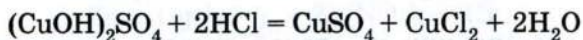
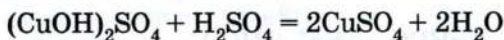
$\text{ZnOHNO}_3$  — нитрат **гидроксоцинка**

$\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$  — нитрат **дигидроксоалюминия**

Основные соли получают действием кислоты на избыток *многокислотного основания* или добавлением щелочи к избытку раствора средней соли *многокислотного основания*:



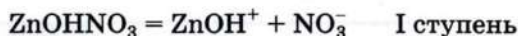
Основную соль можно перевести в среднюю. Для этого ее нужно нейтрализовать. При нейтрализации той же кислотой, которая образует данную соль, получают одну среднюю соль, а при нейтрализации другой кислотой — две средние соли:



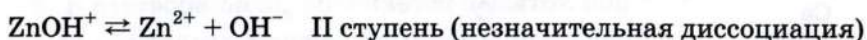
Основные соли диссоциируют *ступенчато*.

Первая ступень диссоциации сопровождается образованием аниона кислотного остатка и сложного катиона, состоящего из металла и гидроксид-ионов:





Вторая ступень диссоциации — отщепление гидроксид-ионов от сложного катиона  $\text{ZnOH}^+$ :



Таким образом, **основные соли** — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов образуют ионы металла, а в качестве анионов — ионы кислотного остатка и гидроксид-ионы.

Большинство основных солей малорастворимы в воде.



Рис. 30.  
Прибор для  
получения  
углекислого  
газа



### Лабораторный опыт 7

#### ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОЙ СОЛИ

Налейте в пробирку 2–3 см<sup>3</sup> раствора гидроксида кальция (известковой воды). Пропустите в раствор углекислый газ из аппарата, изображенного на рис. 30. Вначале образуется нерастворимая в воде средняя соль — карбонат кальция. Продолжайте пропускать углекислый газ до полного растворения осадка. Объясните причину его растворения. Напишите уравнения протекающих реакций.



### Лабораторный опыт 8

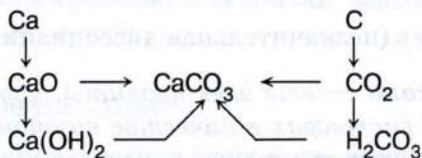
#### ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОЙ СОЛИ

В две пробирки налейте по 2–3 см<sup>3</sup> раствора сульфата меди(II). Затем в одну из пробирок добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия, а во вторую — 2–3 капли. Содержимое пробирок встряхните. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения протекающих реакций, укажите формулы продуктов реакций и их окраску.



## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



Можно ли сделать вывод о том, что данные превращения иллюстрируют генетическую связь между важнейшими классами неорганических соединений?

2. Вычислите количество вещества гидросульфата натрия, который образуется при смешивании избытка раствора серной кислоты и 100 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 8%.
3. Для определения массовой доли оксида кальция в смеси его с карбонатом кальция образец смеси массой 0,8 г обработали избытком соляной кислоты. В результате выделился газ объемом 112 мл (н.у.). Определите массовую долю оксида кальция в смеси.

## § 25

### ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

#### СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ

Проведем следующий опыт. В четыре пробирки нальем дистиллированную воду и по 2–3 капли раствора лакмуса. Одну пробирку оставим в качестве контрольной, а в остальных растворим по 2–3 кристаллика солей: в первой — хлорида натрия  $\text{NaCl}$ , во второй — карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в третьей — хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ . Полученные результаты внесем в табл. 18.

Таблица 18

#### Реакция среды растворов некоторых солей

Испытуемый раствор	Окраска лакмуса	Среда раствора	pH раствора
$\text{H}_2\text{O}$ (дист.)	Фиолетовый	Нейтральная	pH = 7
$\text{NaCl}$	Фиолетовый	Нейтральная	pH = 7
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Синий	Щелочная	pH > 7
$\text{ZnCl}_2$	Красный	Кислотная	pH < 7



Из опыта следует:

1. В растворе  $\text{NaCl}$  не появляется избыток ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .
2. В растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  появляется избыток ионов  $\text{OH}^-$ .
3. В растворе  $\text{ZnCl}_2$  появляется избыток ионов  $\text{H}^+$ .

Как объяснить появление в растворах некоторых солей избытка ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ?

Вам известно, что вода диссоциирует (хотя и очень слабо):



При растворении многих солей в воде происходит связывание одного из ионов, образовавшихся при диссоциации воды ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ), в *слабый электролит*. Это приводит к смещению равновесия диссоциации воды и накоплению другого иона, поэтому раствор приобретает кислотную или щелочную среду.

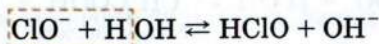
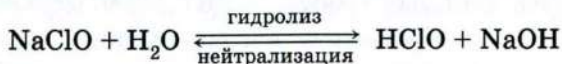
*Взаимодействие ионов соли с составными частями молекул воды, в результате которого образуется слабый электролит, называют гидролизом* (от греч. *гидро* — вода, *лизис* — разложение, что означает «разложение водой»).

Соль можно рассматривать как продукт нейтрализации основания кислотой. Например, сульфид калия  $\text{K}_2\text{S}$  образован сильным основанием гидроксидом калия  $\text{KOH}$  и слабой сероводородной кислотой  $\text{H}_2\text{S}$ .

В зависимости от силы исходного основания и исходной кислоты соли можно разделить на четыре типа — соли, образованные:

- ♦ сильным основанием и слабой кислотой;
- ♦ слабым основанием и сильной кислотой;
- ♦ слабым основанием и слабой кислотой;
- ♦ сильным основанием и сильной кислотой.

Гидролиз солей представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации. В связи с этим процесс гидролиза соли продолжается до тех пор, пока не наступит равенство между скоростями реакций гидролиза и нейтрализации, т. е. *установится равновесие между ионами соли, водой и продуктами гидролиза*, например:







Взаимодействовать с составными частями воды может только катион слабого основания или анион слабой кислоты.

### Алгоритм составления уравнений гидролиза

1. Определить состав соли, т. е. указать, каким по силе основанием и какой по силе кислотой образована данная соль.

2. Выписать ион слабого электролита и написать уравнение взаимодействия его с *одной молекулой воды*; в результате получится краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза (уравнение гидролиза лучше писать в краткой ионно-молекулярной форме).

3. На основании краткого ионно-молекулярного уравнения написать молекулярное уравнение: исходные вещества известны (соль, вода); продукты гидролиза будут состоять из образовавшихся ионов и тех ионов соли, которые не участвуют в процессе гидролиза.

### ПОВЕДЕНИЕ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ В РАСТВОРЕ

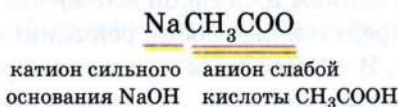
#### Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты

Гидролиз солей этого типа называют *гидролизом по аниону*.

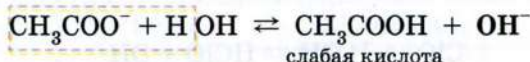
#### Соли слабых одноосновных кислот

Рассмотрим в качестве примера гидролиз ацетата натрия  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ .

1. Определяем состав соли:



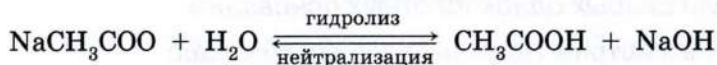
2. Записываем уравнение взаимодействия аниона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  как аниона слабой кислоты с одной молекулой воды (воду в кратком ионно-молекулярном уравнении гидролиза лучше писать как  $\text{HON}$ ):





Из краткого ионно-молекулярного уравнения гидролиза следует, что анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  связывают ионы  $\text{H}^+$  из воды, образуя слабую кислоту. В растворе появляется избыток гидроксид-ионов, которые придают раствору соли щелочную среду ( $\text{pH} > 7$ ).

3. На основании краткого ионно-молекулярного уравнения пишем молекулярное. Формулы исходных веществ —  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Одним из продуктов гидролиза соли является кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а другим — щелочь  $\text{NaOH}$ , которая образуется в результате связывания гидроксид-ионов с ионами натрия:



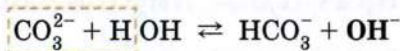
Аналогично составляют уравнения гидролиза других подобных солей.

### Соли слабых многоосновных кислот

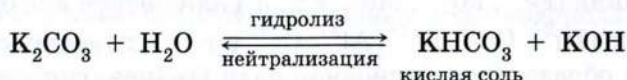
Если в состав соли входит анион слабой многоосновной кислоты ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и т. п.), то гидролиз сопровождается образованием кислой соли (точнее, аниона, содержащего водород). Например, рассмотрим гидролиз карбоната калия:



Пишем краткое ионно-молекулярное уравнение:



Анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  связывают ионы водорода из воды, превращаясь в анионы  $\text{HCO}_3^-$ . В растворе накапливаются гидроксид-анионы, и он становится щелочным ( $\text{pH} > 7$ ). Составляем молекулярное уравнение:



Итак, растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону и имеют щелочную среду ( $\text{pH} > 7$ ).

Химическое равновесие гидролиза смещено влево, в сторону образования наиболее слабого электролита — воды. Смещению



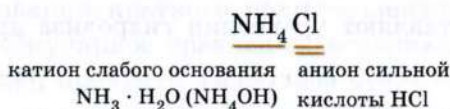
равновесия в сторону реакции нейтрализации способствует, кроме того, взаимодействие накапливающихся гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  с образующейся кислотой (в нашем примере  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) или анионом (в нашем примере  $\text{HCO}_3^-$ ).

### Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты

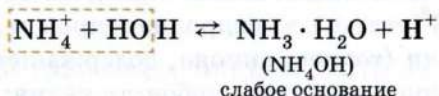
Гидролиз солей этого типа называют *гидролизом по катиону*.

#### Соли слабых однокислотных оснований

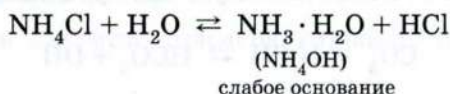
Рассмотрим гидролиз хлорида аммония:



Пишем краткое ионно-молекулярное уравнение:

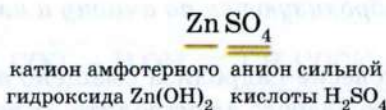


Из уравнения следует: ионы  $\text{NH}_4^+$  связывают гидроксид-ионы из воды, образуя слабое основание. В растворе накапливаются ионы водорода, и он становится кислотным ( $\text{pH} < 7$ ). Составляем молекулярное уравнение:



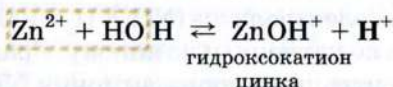
#### Соли слабых многокислотных оснований

Если в состав соли входит катион слабого многокислотного основания ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и т. п.) или катион амфотерного гидроксида ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т. п.), то гидролиз сопровождается образованием основной соли (точнее, гидроксокатиона). В качестве примера рассмотрим гидролиз сульфата цинка:

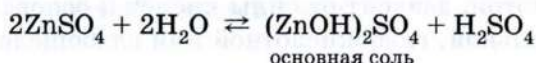




Пишем краткое ионно-молекулярное уравнение:



Ионы цинка связывают гидроксид-ионы из воды, образуя гидроксокатионы цинка. В растворе образуется избыток ионов водорода. Составляем молекулярное уравнение:

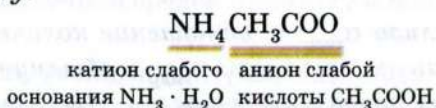


Итак, *растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются по катиону и имеют кислотную среду* ( $\text{pH} < 7$ ).

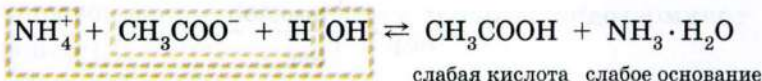
Химическое равновесие гидролиза смещено влево, в сторону образования наиболее слабого электролита — воды. Смещению равновесия влево способствует также взаимодействие накапливающихся ионов водорода  $\text{H}^+$  с образующимся основанием ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) или с гидроксокатионом ( $\text{ZnOH}^+$ ).

### Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты

Гидролиз солей этого типа называют *гидролизом и по катиону, и по аниону*:

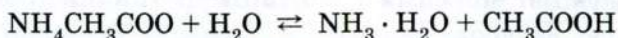


Записываем краткое ионно-молекулярное уравнение:



Ионы  $\text{NH}_4^+$  связывают гидроксид-ионы из воды, образуя слабое основание, а ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  связывают ионы водорода, образуя слабую кислоту.

Составляем молекулярное уравнение:



Равновесие гидролиза смещено влево, в сторону образования наиболее слабого электролита — воды. Но в данном случае гидролиз протекает сильнее, чем в случаях, разобранных выше, так как



в растворе *не накапливаются* ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , они связываются в молекулы слабых электролитов ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), что усиливает гидролиз и по катиону, и по аниону. Сравните: в растворах одинаковой концентрации хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и ацетат натрия  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  гидролизваны одинаково — на 0,007%, а ацетат аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  — значительно сильнее — на 0,5%.

Среда в растворах солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, зависит от силы кислот и оснований и может быть нейтральной, слабокислотной или слабощелочной. В данном случае среда раствора слабощелочная.

### **Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты**

Эти соли (например,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и т. д.) гидролизу не подвергаются, так как в составе соли нет иона, который мог бы при взаимодействии с водой образовать слабый электролит. Поэтому равновесие диссоциации воды не нарушается, растворы таких солей имеют нейтральную среду.

### **СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА**

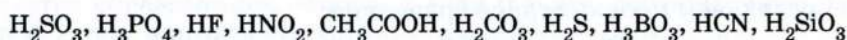
Количественно гидролиз соли характеризуют степенью гидролиза.

**Степень гидролиза**  $\alpha_{\text{гидр}}$  — отношение количества вещества гидролизovaných ионов соли  $v_{\text{гидр}}$  к общему количеству вещества подобных ионов в растворе  $v_{\text{общ}}$  (выражается в долях единицы или процентах):

$$\alpha_{\text{гидр}} = \frac{v_{\text{гидр}}}{v_{\text{общ}}}$$

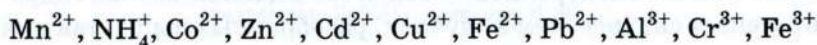
Она зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры.

Степень гидролиза по аниону зависит от степени диссоциации кислоты. Чем слабее кислота, тем выше степень гидролиза:



Сила кислот уменьшается, гидролиз средних солей по аниону усиливается

Степень гидролиза катионов увеличивается в ряду:



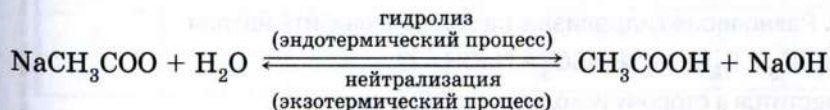


Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в растворе ацетата натрия  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  концентрацией 0,1 моль/л при температуре 25 °С она составляет  $1 \cdot 10^{-4}$ , т. е. гидролизован лишь один ион из 10 000. Низкая степень гидролиза связана с тем, что из всех участвующих в реакции веществ вода является наиболее слабым электролитом. В связи с этим равновесие процесса гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ, т. е. в сторону образования воды.

#### СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГИДРОЛИЗА

Гидролиз — обратимый процесс, поэтому его равновесие может быть смещено *изменением концентрации веществ или температуры раствора*. При разбавлении раствора увеличивается число молекул воды, приходящихся на один гидролизующийся ион соли, поэтому согласно принципу Ле Шателье равновесие смещается вправо, степень гидролиза увеличивается. Например, уменьшение концентрации раствора карбоната натрия от 0,1 до 0,001 моль/л при 25 °С приводит к увеличению степени гидролиза от 2,9 до 34%. Добавление кислоты в растворы, имеющие кислотную среду, или щелочи в растворы со щелочной средой приводит к понижению степени гидролиза.

Известно, что реакция нейтрализации всегда протекает с выделением теплоты (экзотермический процесс), следовательно, гидролиз (процесс, обратный реакции нейтрализации) сопровождается поглощением теплоты (эндотермический процесс):



Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие вправо, т. е. степень гидролиза увеличивается. Например, степень гидролиза хлорида хрома(III) в растворе концентрацией 0,01 моль/л при температуре 25, 50 и 100 °С составляет соответственно 9,4; 17 и 40%.

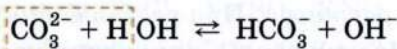
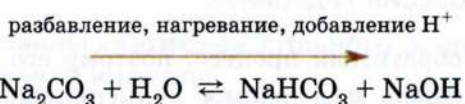


Итак, для усиления гидролиза соли необходимо:

- ♦ раствор разбавить и нагреть;
- ♦ связать один из продуктов гидролиза (ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ) добавлением к раствору кислоты, щелочи или другой гидролизующейся соли.

Для ослабления гидролиза необходимо:

- ♦ увеличить концентрацию соли в растворе и понизить температуру;
- ♦ добавить к раствору один из продуктов гидролиза:



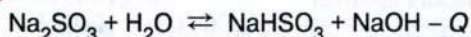
охлаждение, увеличение концентрации соли, добавление  $\text{OH}^-$

## ВОПРОСЫ

### И ЗАДАНИЯ

1. Укажите, какие из солей, формулы которых  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , подвергаются гидролизу: а) только по катиону; б) только по аниону; в) по катиону и аниону. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза всех солей.
2. Как при помощи индикаторов определить, в какой из трех пробирок находятся растворы сульфата натрия, нитрата аммония, ацетата бария? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями гидролиза солей.

**Т** 3. Равновесие гидролиза в растворе сульфита натрия:



сместится в сторону исходных веществ при:

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| а) добавлении $\text{H}_2\text{O}$ ; | в) понижении температуры;                  |
| б) повышении давления;               | г) уменьшении концентрации $\text{NaOH}$ . |



## Простые вещества

Вам известно, что простые вещества состоят из атомов одного химического элемента. В зависимости от природы атомов, образующих простые вещества, и от типа химической связи между ними простые вещества подразделяют на неметаллы и металлы.

### § 26

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

##### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕМЕТАЛЛОВ

**Неметаллы** — это простые вещества, образованные *p*-элементами (исключение — водород и гелий, образованы *s*-элементами). В Периодической системе химических элементов они расположены в конце малых и больших периодов, т. е. занимают правый верхний угол (табл. 19).

Таблица 19

**Химические элементы,  
которым соответствуют простые вещества — неметаллы**

Период	Группа					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1					{H}	He
2	B	C	N	O	F	Ne
3		Si	P	S	Cl	Ar
4			As	Se	Br	Kr
5				Te	I	Xe
6					At	Rn

Кислород и кремний — наиболее распространенные элементы, на их долю приходится около 70% массы земной коры. К числу редких элементов относятся иод, селен, теллур и некоторые другие, на их долю приходятся тысячные доли процента массы земной коры. Многие соединения неметаллов являются обязательной составной частью растительных и животных организмов. К элемен-



там-органогенам («рождающим» органические вещества: белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты) относятся кислород (на его долю приходится около 60% массы тела человека), углерод, водород, азот, фосфор и сера. В небольших количествах в организмах животных и растений содержатся фтор, хлор, иод.

Свойства неметаллов обусловлены особенностями строения их атомов. Внешний электронный слой атомов неметаллов содержит 4–8 электронов (исключение составляют бор, водород и гелий). Валентными являются электроны *s*- и *p*-подуровней внешнего энергетического уровня. Общее число их соответствует номеру группы, в которой расположен элемент.

В простых веществах — неметаллах атомы находятся в промежуточной степени окисления, поэтому они проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства (исключение — фтор и благородные газы).

В периодах с увеличением атомного номера *p*-элементов уменьшаются радиусы атомов, увеличивается число электронов на внешнем уровне и возрастает электроотрицательность, поэтому ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства простых веществ, образованных атомами этих элементов, *возрастают их неметаллические свойства*.

В подгруппах *p*-элементов с увеличением атомного номера радиусы атомов увеличиваются, электроотрицательность уменьшается, поэтому усиливаются восстановительные свойства, а окислительные и *неметаллические свойства простых веществ ослабевают*.

Таким образом, *атомы неметаллов содержат большее, чем атомы металлов, число электронов на внешнем уровне, имеют более высокие заряды ядер и значительно меньшие радиусы, вследствие этого более высокие значения электроотрицательности и большую способность к присоединению электронов (окислительную способность)*.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Некоторые неметаллы в природе встречаются как в виде простых веществ, так и в виде соединений (кислород, азот, сера, углерод), другие — только в виде соединений. Способы получения неметаллов из их соединений в лабораторных и промышленных условиях представлены в табл. 20.



Неметалл	Лабораторные способы	Промышленные способы
Водород	<p>1. Взаимодействие металлов с растворами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:</p> $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ <p>2. Электролиз воды:</p> $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$	<p>1. Электролиз воды</p> <p>2. Конверсия метана:</p> $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ni, } t} 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$
Кислород	<p>Разложение солей кислородсодержащих кислот:</p> $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t, \text{MnO}_2} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$ $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$	<p>1. Электролиз воды</p> <p>2. Фракционная перегонка жидкого воздуха: азот (<math>t_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}</math>) испаряется, а кислород (<math>t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}</math>) остается в жидком состоянии</p>
Хлор	<p>Взаимодействие хлороводородной кислоты с окислителями:</p> $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{Cl}_2\uparrow + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Электролиз концентрированного раствора хлорида натрия:</p> $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$
Бром, иод	<p>Окисление бромидов и иодидов:</p> $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{NaCl}$ $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{NaCl}$	<p>Окисление бромидов и иодидов природных вод (буровых, сопутствующих нефтяным месторождениям) хлором:</p> $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{NaCl}$
Азот	<p>Разложение нитрита аммония:</p> $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Фракционная перегонка жидкого воздуха</p>
Сера	<p>Восстановление оксида серы(IV) сероводородом:</p> $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Восстановление оксида серы(IV) углеродом или сероводородом:</p> $\text{SO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} \text{CO}_2 + \text{S}$ $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
Фосфор		<p>Прокаливание в электропечах смеси фосфорита или апатита (основной компонент — Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) с песком и углем:</p> $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{C} + 6\text{SiO}_2 = 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}\uparrow$
Кремний	<p>Восстановление оксида кремния магнием или алюминием в электропечах:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{MgO}$ $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \xrightarrow{t} 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	<p>1. Восстановление оксида кремния коксом в электропечах:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{CO}\uparrow$ <p>2. Восстановление тетрахлорида кремния парами цинка:</p> $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$



## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте электронные формулы атомов азота и фосфора, определите возможные валентности атомов этих элементов.
2. Вычислите относительные плотности водорода и кислорода по воздуху. Нарисуйте приборы для заполнения пробирок водородом и кислородом методом вытеснения воздуха.
3. Иодная настойка, которую применяют в медицине, является 5%-ным раствором кристаллического иода в этиловом спирте. Вычислите объем спирта ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ), который требуется для приготовления 500 г такого раствора.
4. При электролизе расплава хлорида калия на аноде выделился газ объемом 22,4 л (н. у.). Составьте схему электролиза расплава соли. Определите количество вещества соли, которая подверглась электролизу.
5. Рассчитайте объем (н. у.) кислорода, который можно получить при разложении 237 г перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

## § 27

### СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулы неметаллов могут быть одноатомными (благородные газы), двухатомными (галогены, кислород, азот и водород), а также содержать большее число атомов (озон  $\text{O}_3$ , фосфор  $\text{P}_4$ , сера  $\text{S}_8$ ).

Атомы некоторых неметаллов (углерод, кремний, фосфор, сера) способны образовывать цепи. Например, атомы углерода образуют цепи практически неограниченной длины, кремния — недлинные (до шести атомов). Такие неметаллы, как сера, углерод, кремний, фосфор, кислород, существуют в виде аллотропных модификаций. Так, фосфор бывает белый, красный и черный; углерод известен в виде алмаза, графита и карбина.

При обычных условиях неметаллы находятся в разных агрегатных состояниях: газообразном (водород, кислород, азот, фтор,



хлор, гелий и др.), *жидком* (бром), *твердом* (иод, бор, углерод, кремний, сера, фосфор и др.).

При низкой температуре и повышенном давлении все неметаллы могут быть получены в кристаллическом состоянии. Одни из них (бор, углерод, кремний) имеют *атомные кристаллические решетки*, поэтому обладают большой твердостью, высокими температурами кипения и плавления. Другие имеют *молекулярные кристаллические решетки* (кислород, водород, галогены, азот, сера, озон), они при обычных условиях газы, жидкости или твердые вещества с низкими температурами кипения и плавления. В кристаллических решетках неметаллов, как правило, нет свободных электронов. В связи с этим большинство твердых неметаллов не проводят тепло и электричество. Однако кремний и черный фосфор обладают полупроводниковыми свойствами, а графит — тепло- и электропроводностью. Твердые неметаллы не обладают и пластичностью.

В воде они нерастворимы или малорастворимы. Некоторые из них (галогены, сера) лучше растворяются в органических растворителях, а белый фосфор — в сероуглероде. Фтор в воде растворять нельзя, так как он бурно реагирует с ней. Неметаллы имеют различную окраску (желтая сера, черный графит, красный и белый фосфор и т. д.), причем в подгруппах сверху вниз окраска усиливается: фтор — светло-зеленый, а хлор — желто-зеленый газ, бром — красно-бурая жидкость, иод — темно-фиолетовые кристаллы.

Следовательно, простые вещества — неметаллы характеризуются большим разнообразием физических свойств, что обусловлено *различным их строением*.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В окислительно-восстановительных реакциях неметаллы могут выступать как *в роли окислителей*, так и *в роли восстановителей* в зависимости от того, с каким веществом они вступают во взаимодействие (исключение — *фтор*, который проявляет только окислительные свойства). Такие неметаллы, как кислород, азот, хлор, бром, являются преимущественно окислителями, водород и углерод — восстановителями.

При взаимодействии с металлами неметаллы, как правило, образуют соединения с ионным видом связи ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ),

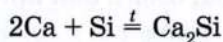
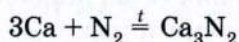
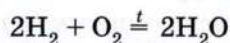
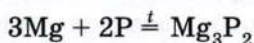


с неметаллами — соединения с ковалентными полярными связями ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ).

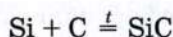
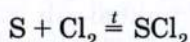
### Окислительные свойства

Неметаллы как окислители реагируют:

1. С металлами и водородом:

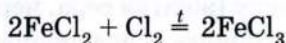
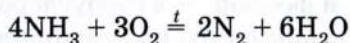


2. С неметаллами, атомы которых имеют более низкое значение электроотрицательности:

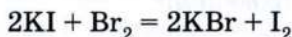


Хлор не реагирует непосредственно с кислородом, азотом и углеродом.

3. С некоторыми сложными веществами:



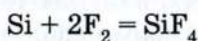
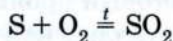
Одни неметаллы (более сильные окислители) способны вытеснять другие (слабые окислители) из растворов их солей. Так, вам известно, что каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлом и водородом:



### Восстановительные свойства

Неметаллы как восстановители реагируют:

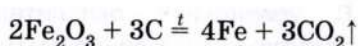
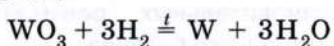
1. С неметаллами, атомы которых имеют более высокое значение электроотрицательности:



Галогены (за исключением фтора) непосредственно с кислородом не реагируют.

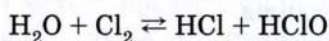
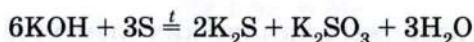
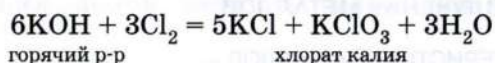
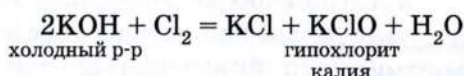


2. С оксидами (это свойство характерно для углерода и водорода):



### Реакции диспропорционирования

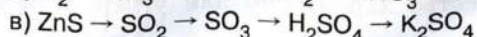
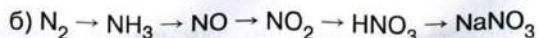
В некоторых реакциях один и тот же неметалл является одновременно и окислителем, и восстановителем. Это наиболее характерно для галогенов (исключение — фтор) и серы при взаимодействии со щелочами, хлора и брома — с водой:



### ВОПРОСЫ ИЗАДАНИЯ

- Т** 1. В основном состоянии наибольшее число неспаренных электронов в атоме:  
а) хлора;      б) кремния;      в) фосфора;      г) серы.
2. Какие из перечисленных веществ: сера, хлор, иод, кремний, углерод, азот, кислород — в твердом состоянии имеют кристаллическую решетку:  
а) атомную;  
б) молекулярную?
3. Напишите уравнения реакций углерода с алюминием, водородом, фтором, оксидом железа(III). Укажите, в каких реакциях углерод — окислитель, а в каких — восстановитель.
4. При образовании 1 моль оксида серы(IV) из простых веществ выделяется 332,8 кДж теплоты. Вычислите количество теплоты, которая выделится при сгорании 1 г серы.
5. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:  
а)  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{KNO}_3$





В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

6. Через 20 г раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 49% пропустили аммиак. Определите массу образовавшегося дигидрофосфата аммония.

## § 28

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Более 80% известных химических элементов образуют простые вещества — металлы.

Общими особенностями строения атомов металлов являются:

- ♦ небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне (как правило, один–три электрона). Исключение — атомы *p*-элементов IV–VI групп;
- ♦ малые заряды ядер и большие радиусы атомов по сравнению с атомами неметаллов данного периода;
- ♦ сравнительно слабая связь валентных электронов с ядром;
- ♦ низкие значения электроотрицательности.

В связи с этим атомы металлов легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, т. е. металлы являются *восстановителями*.

Однако способность отдавать электроны проявляется у металлов неодинаково. В периодах с увеличением зарядов ядер атомов уменьшаются их радиусы, увеличивается число электронов на внешнем уровне и усиливается связь валентных электронов с ядром. Поэтому *в периодах слева направо восстановительная способность атомов металлов уменьшается*.

В главных подгруппах с возрастанием атомных номеров элементов увеличиваются радиусы их атомов и уменьшается притяжение валентных электронов к ядру. Поэтому *в главных подгруппах сверху вниз восстановительная активность ато-*

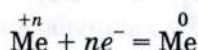


мов металлов возрастает. Следовательно, наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочно-земельные металлы.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Только некоторые металлы (золото, платина) находятся в природе в виде простых веществ (в *самородном состоянии*). Металлы, расположенные в ряду напряжений между оловом и золотом, встречаются как в виде простых веществ, так и в составе соединений. Большинство же металлов находятся в природе в виде соединений — оксидов, сульфидов, карбонатов и т. д.

Получение металлов из их соединений — задача *металлургии*. Любой металлургический процесс является процессом восстановления ионов металла различными восстановителями:



В зависимости от метода проведения процесса восстановления различают несколько способов получения металлов (табл. 21).

Таблица 21

### Способы получения металлов

<b>Пирометаллургия</b> — восстановление безводных соединений при высокой температуре		
Восстановители	Примеры	Получаемые металлы
C или CO (карботермия)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \xrightarrow{t} 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ Сульфиды предварительно обжигают: $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ $\text{ZnO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Zn} + \text{CO}\uparrow$	Fe, Cu, Pb, Sn, Cd, Zn
Al, Mg и др. (металлотермия)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t} 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$	Mn, Cr, W, Mo, Ti, V
H <sub>2</sub> (водородотермия)	$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ Оксиды активных металлов (MgO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и др.) водородом не восстанавливаются	Cu, Ni, W, Fe, Mo, Cd, Pb



<b>Электрометаллургия</b> — восстановление электрическим током		
Виды электролиза	Примеры	Получаемые металлы
Электролиз расплавов	$\text{NaCl} \xrightarrow{t} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ <p>расплав</p> $\boxed{\text{K}} \quad \text{Na}^+ + e^- = \text{Na} \quad \left  \begin{array}{l} 2 \end{array} \right.$ $\boxed{\text{A}} \quad 2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow \quad \left  \begin{array}{l} 1 \end{array} \right.$ $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{Na}_3[\text{AlF}_6]]{\text{электролиз}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2 \uparrow$	Щелочные металлы, Be, Mg, Ca (из расплавленных хлоридов), Al (из расплавленного оксида)
Электролиз растворов	$\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ <p>раствор</p> $\boxed{\text{K}} \quad \text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni} \quad \left  \begin{array}{l} 2 \end{array} \right.$ $\boxed{\text{A}} \quad 2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ \quad \left  \begin{array}{l} 1 \end{array} \right.$ $2\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ni} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	Zn, Cd, Co, Mn, Fe
<b>Гидрометаллургия</b> — восстановление из растворов солей		
	Примеры	Получаемые металлы
Металл, входящий в состав руды, переводят в раствор, затем восстанавливают более активным металлом: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ $\text{CdO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$		Cd, Ag, Au, Cu

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Почему щелочные металлы и галогены в природе встречаются только в виде соединений?
- Составьте уравнения реакций восстановления углеродом металлов из:
  - оксида олова(IV);
  - оксида меди(II).



3. Рассчитайте массовые доли (в %) металлов в медном колчедане  $\text{CuFeS}_2$ .
4. При электролизе раствора сульфата меди(II) на катоде выделилось 32 г меди. Составьте схему электролиза, вычислите объем газа (н. у.), образующегося при этом.
5. Вычислите объем оксида углерода(II) (н. у.), необходимого для полного восстановления 10 г оксида железа(III).

## § 29

### СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Известно, что в обычных условиях все металлы, за исключением ртути, являются твердыми веществами с металлической кристаллической решеткой (см. рис. 15). Ее особенности и определяют их *общие* физические и механические свойства: металлы непрозрачны, обладают металлическим блеском, тепло- и электропроводностью, ковкостью и пластичностью.

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

По химической активности металлы расположены в ряд, который называют *электрохимическим рядом напряжений*. Этот ряд включает и *водород*, так как его атомы, как и атомы металлов, образуют катионы  $\text{H}^+$ .

На основании ряда напряжений можно характеризовать химические свойства металлов:

- ♦ чем левее в ряду напряжений стоит металл, тем он химически активнее, тем больше его восстановительная способность;

- ♦ каждый металл, *не взаимодействующий с водой*, начиная с магния, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей;

- ♦ металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот (исключение —  $\text{HNO}_3$ ).

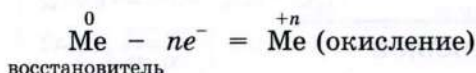




Электрохимический ряд напряжений металлов применим только к реакциям, протекающим в водных растворах при температуре 25 °С.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

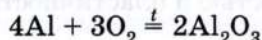
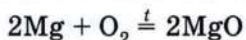
Если атомы большинства неметаллов могут как отдавать, так и присоединять электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность, то атомы металлов способны только отдавать валентные электроны, проявляя восстановительные свойства:



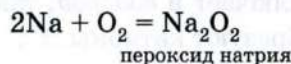
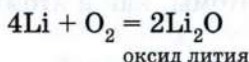
Как восстановители металлы взаимодействуют с неметаллами, водой, растворами щелочей, кислот и солей.

### Взаимодействие металлов с простыми веществами — неметаллами

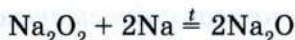
Металлы при определенных условиях взаимодействуют с неметаллами. Например, с кислородом они образуют оксиды:



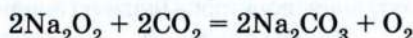
Из щелочных металлов только литий при взаимодействии с кислородом образует оксид, натрий окисляется до пероксида, а другие щелочные металлы — до более сложных соединений:



Оксиды натрия и калия могут быть получены при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:

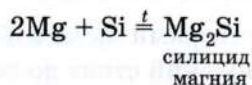
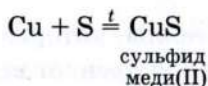
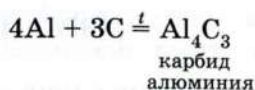
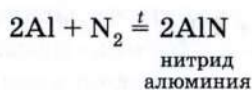
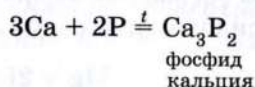
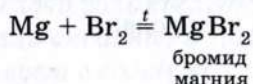


На реакции пероксида натрия с оксидом углерода(IV) основана регенерация воздуха в изолированных помещениях (например, на подводных лодках):

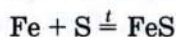
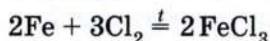




При нагревании металлы реагируют с другими неметаллами:



Если металл проявляет переменную степень окисления, то активные неметаллы (фтор, хлор, бром, кислород) окисляют его до более высокой степени окисления, в которой он образует устойчивое в данных условиях соединение, а менее активные — до более низкой степени окисления. Так, железо проявляет в соединениях степени окисления +2 и +3 (иногда +6), из них +3 наиболее устойчива. В связи с этим при взаимодействии измельченного железа с хлором, бромом оно окисляется до степени окисления +3, а при взаимодействии с серой или иодом — до степени окисления +2:



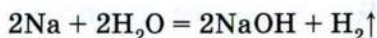
### Взаимодействие металлов со сложными веществами



Если химические реакции протекают в водных растворах, то восстановительная активность металла определяется его положением в ряду напряжений.

#### Взаимодействие с водой

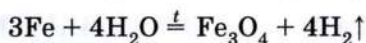
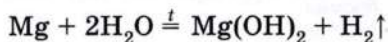
С водой при обычной температуре реагируют металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода (металл вытесняет водород из воды) и гидроксиды которых растворимы в воде (на поверхности металла не образуется защитная пленка). К таким металлам относятся щелочные и щелочно-земельные металлы:



$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$  (так как  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  нерастворим в воде)



При нагревании с водой или парами воды взаимодействуют металлы от магния до олова. Реакция протекает с образованием гидроксидов или оксидов и выделением водорода:



### Взаимодействие с щелочами

С растворами щелочей реагируют металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода (металл вытесняет водород из воды), а их оксиды и гидроксиды амфотерны (оксидные и гидроксидные пленки растворяются в растворе щелочи). К таким металлам относятся цинк, алюминий, олово, свинец и некоторые другие.

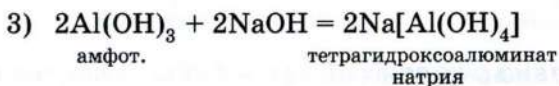
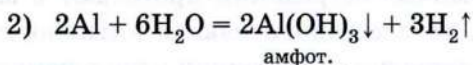
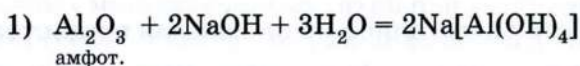
Процесс протекает в три стадии:

1) растворение в растворе щелочи пленки амфотерного оксида, которая покрывает поверхность металла;

2) взаимодействие металла, освобожденного от защитной оксидной пленки, с водой с образованием нерастворимого амфотерного гидроксида;

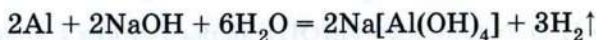
3) растворение образовавшейся пленки гидроксида в растворе щелочи.

Рассмотрим пример:



(В результате второй реакции образовалось 2 моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , поэтому в уравнении третьей реакции записываем тоже 2 моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .)

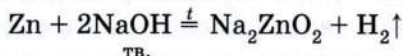
Если просуммировать правые и левые части двух последних уравнений, то получим уравнение реакции алюминия с раствором щелочи:





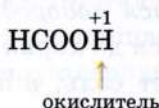
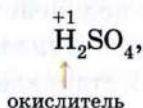
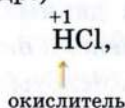
Таким образом, при взаимодействии металла с раствором щелочи роль последней сводится к снятию с поверхности металла оксидной и гидроксидной пленок, а металл взаимодействует с водой.

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, оксиды и гидроксиды которых амфотерны, взаимодействуют также с расплавами щелочей при нагревании:



### Взаимодействие с кислотами

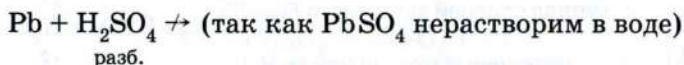
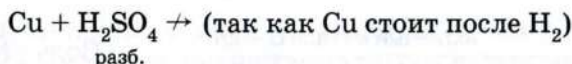
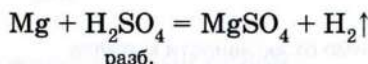
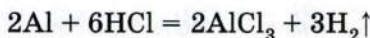
С разбавленными кислотами, которые проявляют окислительные свойства за счет ионов водорода (разбавленные серная, фосфорная, сернистая, все бескислородные и органические кислоты и др.)



реагируют металлы:

- ♦ расположенные в ряду напряжений до водорода (эти металлы способны вытеснять водород из кислоты);
- ♦ образующие с этими кислотами растворимые соли (на поверхности этих металлов не образуется защитная солевая пленка).

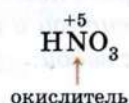
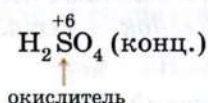
В результате реакции образуются растворимые соли и выделяется водород:



Некоторые кислоты являются окислителями за счет элемента, образующего кислотный остаток. К ним относятся концентрированная серная, а также азотная кислота любой концентрации. Такие кислоты называют кислотами-окислителями.



Анионы данных кислот содержат атомы серы и азота в высших степенях окисления:



Окислительные свойства кислотных остатков  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  значительно сильнее, чем иона водорода  $\text{H}^+$ , поэтому азотная и концентрированная серная кислоты взаимодействуют практически со всеми металлами, расположенными в ряду напряжений как до водорода, так и после него, *кроме золота и платины*. Так как окислителями в этих случаях являются ионы кислотных остатков (за счет атомов серы и азота в высших степенях окисления), а не ионы водорода  $\text{H}^+$ , то *при взаимодействии азотной и концентрированной серной кислот с металлами не выделяется водород*. Металл под действием данных кислот окисляется до *характерной (устойчивой) степени окисления* и образует соль, а продукт восстановления кислоты зависит от активности металла и степени разбавления кислоты (схемы 5–8).

Схемы 5–8

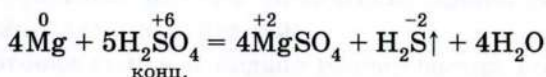
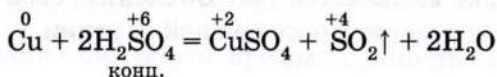
### Взаимодействие металлов с кислотами-окислителями





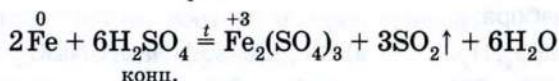
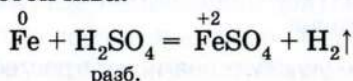
Следует иметь в виду, что на схемах указаны продукты, содержание которых максимально среди возможных продуктов восстановления кислот.

На основании приведенных схем составим уравнения конкретных реакций — взаимодействия меди и магния с концентрированной серной кислотой:



Некоторые металлы (*Fe, Al, Cr*) не взаимодействуют с концентрированной серной и азотной кислотами при обычной температуре, так как происходит пассивация металла. Это явление связано с образованием на поверхности металла тонкой, но очень плотной оксидной пленки, которая и защищает металл. По этой причине азотную и концентрированную серную кислоты транспортируют в железных емкостях.

Если металл проявляет переменные степени окисления, то с кислотами, являющимися окислителями за счет ионов  $\text{H}^+$ , он образует соли, в которых его степень окисления ниже устойчивой, а с кислотами-окислителями — соли, в которых его степень окисления более устойчива:



### Взаимодействие с растворами солей

Каждый металл, начиная с магния, вытесняет все следующие за ним в ряду напряжений металлы из растворов их солей.



Такие металлы, как литий, натрий, калий, кальций, барий, использовать для вытеснения менее активных металлов из водных растворов солей нельзя, так как при обычных условиях они реагируют с водой.





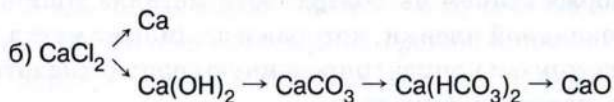
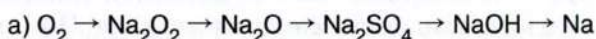
## Лабораторный опыт 9

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ

В две пробирки налейте по 1,5–2 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора щелочи. В одну опустите кусочек цинка или алюминия, в другую — меди. Дайте содержимому пробирок постоять 2–3 мин. В какой пробирке выделяется газ? Объясните свои наблюдения. Составьте уравнение протекающей реакции.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Уравнения реакций обмена напишите в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

2. Для восстановления марганца из оксида марганца(IV) путем алюмотермии было использовано 10,8 г алюминия. Определите массу образовавшегося марганца.

**Т** 3. Цинк при обычных условиях реагирует в растворе с каждым веществом набора:

- а) NaOH, FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O;      в) HNO<sub>3</sub> (разб.), NaOH, NiSO<sub>4</sub>;  
б) CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>;      г) NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>.

Напишите уравнения реакций цинка с веществами этого набора.

4. Закончите уравнения реакций:

- а)  $Pb + Cu(NO_3)_2 \rightarrow \dots$ ;      в)  $Cr + Pb(NO_3)_2 \rightarrow \dots$ ;  
б)  $Al + NiSO_4 \rightarrow \dots$ ;      г)  $Zn + CuCl_2 \rightarrow \dots$

5. Смесь железа и алюминия массой 10 г обработали разбавленным раствором щелочи, при этом выделилось 6,72 л (н. у.) водорода. Определите массовый состав смеси.



### Химическая технология. Охрана окружающей среды

Современная химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов. Каждое химическое производство состоит из трех взаимосвязанных стадий:

- 1) подготовка сырья и подвод реагирующих компонентов в зону реакции;
- 2) химическое превращение (реакция);
- 3) отвод продуктов и непрореагировавших веществ из зоны реакции, выделение и очистка целевого продукта.

#### § 30

#### ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ

Д. И. Менделеев писал: «Едва найдется другое, искусственно добываемое вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота. Там, где техническая деятельность развита, там потребляется и много серной кислоты». Серная кислота — один из важнейших продуктов современной химической промышленности. Ее производство состоит из трех стадий:

- 1) получение оксида серы(IV);
- 2) каталитическое окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI);
- 3) образование серной кислоты из оксида серы(VI).

Схема производства серной кислоты представлена на рис. 31.

Сырьем для получения серной кислоты служат *самородная сера, сероводород, сульфидные руды, серосодержащие газы* — отходы цветной металлургии, коксохимических и нефтеперерабатывающих заводов.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СЕРЫ(IV)

Наиболее распространенный способ получения оксида серы(IV) — *обжиг серного колчедана (пирита)*:



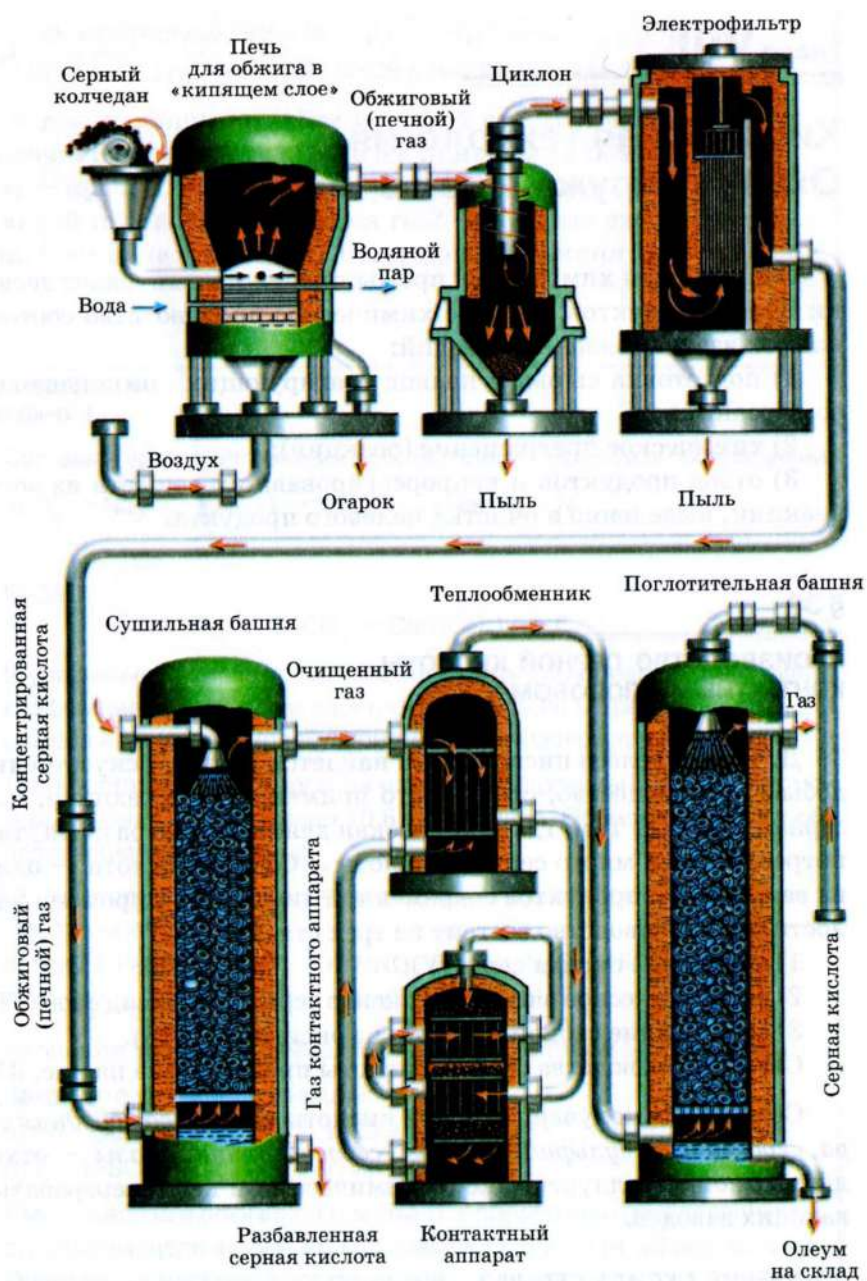
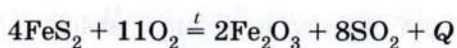


Рис. 31. Схема производства серной кислоты





Обжиг колчедана — процесс *гетерогенный и экзотермический*. Для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих веществ колчедан перед обжигом *измельчают*. Обжиг проводят в так называемом *кипящем слое*: через тонко измельченный колчедан снизу сильной струей продувают воздух. Частицы колчедана оказываются во взвешенном состоянии, что напоминает кипящую жидкость, отсюда и произошло название «кипящий слой». Температура «кипящего слоя» поддерживается на уровне 900 °С, так как при более сильном нагревании частицы колчедана и образующегося оксида железа(III) спекаются, что приводит к разрушению «кипящего слоя». Чтобы температура не поднималась выше, теплоту, выделяющуюся в экзотермической реакции обжига, используют, например, для получения водяного пара. С этой целью в печах для обжига колчедана установлены трубки парового котла. В них подают холодную воду, в результате нагревания которой образуется пар.

Образующийся при обжиге колчедана огарок — оксид железа(III) — удаляют из печи, а смесь газов (ее называют обжиговым, или печным, газом), состоящую из оксида серы(IV), кислорода, азота, паров воды и других примесей, пропускают через очистительные аппараты.

#### ОЧИСТКА ОКСИДА СЕРЫ(IV)

Сернистый газ подвергают тщательной очистке, так как *некоторые примеси резко снижают активность катализаторов*. От крупной пыли его очищают в *циклоне*, от мелкой — в *электрофильтре*. Затем газ осушают в *сушильной башне*, промывая его концентрированной серной кислотой, которая поглощает влагу. В башню газовая смесь поступает снизу, а сверху *противотоком* стекает концентрированная серная кислота. При этом очищенный и осушенный обжиговый газ охлаждается, поэтому его подают в теплообменник, где он нагревается газами, выходящими из контактного аппарата. Следовательно, в теплообменнике одновременно происходит нагрев обжигового газа и охлаждение выходящих газов. Затем обжиговый газ поступает в контактный аппарат.



## ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА СЕРЫ(IV) В ОКСИД СЕРЫ(VI)

Реакция между оксидом серы(IV) и кислородом *экзотермична и обратима*:

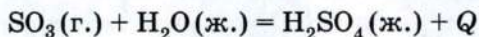


В соответствии с принципом Ле Шателье смещению равновесия в сторону продукта реакции способствуют низкая температура и высокое давление. Но при высоком давлении оксид серы(IV) переходит в жидкое состояние, а при охлаждении скорость процесса незначительна, поэтому используют *катализатор* — оксид ванадия(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Благодаря катализатору окисление оксида серы(IV) происходит при более низкой температуре ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) и степень его превращения достигает 95%.

Процесс окисления осуществляется на поверхности катализатора в *контактном аппарате*, где катализатор размещен слоями на специальных решетках. Поскольку при окислении оксида серы(IV) выделяется большое количество теплоты, температура газа и катализатора повышается. Для поддержания оптимальной температуры ( $400^\circ\text{C}$ ) между слоями катализатора располагают трубки теплообменника. По ним проходит охлажденный в процессе очистки обжиговый газ, а газ, образовавшийся на катализаторе ( $\text{SO}_3$ ), омывает трубки теплообменника. При этом одновременно решаются две проблемы: *нагрев очищенного обжигового газа* ( $\text{SO}_2$ ) и *охлаждение газа, полученного в контактном аппарате* ( $\text{SO}_3$ ). Использование теплоты реакции — *принцип теплообмена* — широко применяется в химическом производстве, так как позволяет экономить топливо и поддерживать оптимальную температуру в системе.

## ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Для поглощения оксида серы(VI) *воду не используют*, так как реакция



*настолько экзотермична*, что вода превращается в пар, с которым оксид серы(VI) образует серную кислоту в виде тумана. Сернокислотный туман водой не поглощается. По этой причине охлажденный в теплообменнике оксид серы(VI) в *поглощительной башне* поглощается концентрированной 98% -ной серной ки-



слотой, образуя *олеум*  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$  (раствор  $\text{SO}_3$  в безводной серной кислоте).

Поглощение оксида серы(VI) серной кислотой — процесс *гетерогенный*, протекающий между газом и жидкостью. Для увеличения площади поверхности соприкосновения веществ поглотительную башню заполняют кольцами из кислотоупорной керамики. Кислота стекает сверху и омывает большое число колец, тем самым увеличивается площадь ее соприкосновения с газом ( $\text{SO}_3$ ), который подается в башню снизу (*принцип противотока*). При этом туман не образуется.

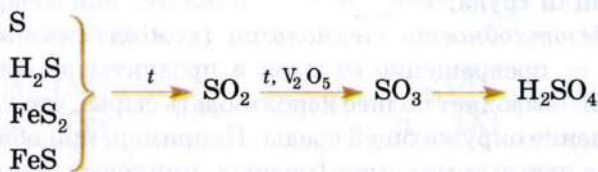
Полученный олеум идет на склад готовой продукции. Он не взаимодействует с железом, что позволяет перевозить его в стальных цистернах. Разбавляя олеум водой, получают кислоту необходимой концентрации.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Химические процессы производства серной кислоты можно представить в виде схемы 9.

Схема 9

### Химизм производства серной кислоты



Производство непрерывное, обжиг колчедана ведут в «кипящем слое», продувая в печь воздух, обогащенный кислородом; используют принципы противотока и теплообмена, применяют недорогой катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Часть полученного олеума разбавляют водой до 98%-ной серной кислоты и используют для орошения в поглотительной башне.

## НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изучая производство серной кислоты, вы познакомились с рядом общих закономерностей химической технологии (слово «технология» в переводе с греческого — наука о ремеслах).



**Химическая технология** — наука о наиболее экономичных методах и средствах химической переработки сырья в продукты потребления и материалы промышленно-хозяйственного назначения.

В современных химических производствах используют общие технологические принципы:

- ♦ *непрерывность процесса* — исходное сырье непрерывно подается в реакционный аппарат, а продукты взаимодействия отводятся из него;

- ♦ *противоток* — противоположно направленное движение взаимодействующих веществ (при поглощении газов, охлаждении продуктов реакции, нагревании исходных веществ и т. д.);

- ♦ *кипящий слой* — газообразные реагенты продувают через отверстия снизу аппарата, а находящиеся в нем твердые исходные вещества при этом как бы кипят, находясь все время во взвешенном состоянии;

- ♦ *полезное использование теплоты реакции*, например для подогрева исходного сырья, что позволяет снижать энергетические затраты;

- ♦ *механизация и автоматизация* — замена ручного труда машинами и приборами, которые способствуют охране и интенсификации труда;

- ♦ *безотходность технологии (комплексное использование сырья)* — превращение отходов в продукты производства. Этот принцип позволяет полнее использовать сырье, что предотвращает загрязнение окружающей среды. Например, при обжиге сульфидных руд цветных металлов (медных, цинковых, свинцовых) образуется оксид серы(IV). Так как он загрязняет окружающую среду, то на многих современных производствах этот газ при помощи специальных устройств улавливают и используют для получения серной кислоты. Например, при выплавке 1 т меди образуется 7,5 т сернистого газа, из которого можно получить более 10 т серной кислоты. В результате не происходит загрязнения окружающей среды, и предприятие получает дополнительную прибыль.

---

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие методы применяют для ускорения процессов: а) взаимодействия твердого вещества с газом; б) растворения газа в жидкости?



2. Как осуществляется принцип противотока: а) при теплообмене; б) при растворении газов в жидкостях?
3. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения серной кислоты, согласно схеме 9.
4. На конкретном примере поясните принцип безотходности производства. Составьте уравнения соответствующих реакций.

## § 31

### ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ

В процессе производства целевого продукта получают меньше, чем его должно образоваться в соответствии с теоретическими расчетами. Это связано с тем, что исходные вещества могут прореагировать неполностью, а продукты — потеряться в процессе производства (нарушение технологии, прилипание к стенкам аппаратов и т. д.).

Отношение массы, количества вещества или объема практически полученного вещества к теоретически рассчитанным величинам называют **выходом продукта реакции** (обозначают греческой буквой  $\eta$  — «эта»; выражают в долях единицы или процентах):

$$\eta(X) = \frac{m_{\text{пр}}(X)}{m_{\text{теор}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{m_{\text{пр}}(X)}{m_{\text{теор}}(X)} \cdot 100\%$$

$$\eta(X) = \frac{\nu_{\text{пр}}(X)}{\nu_{\text{теор}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{\nu_{\text{пр}}(X)}{\nu_{\text{теор}}(X)} \cdot 100\%$$

$$\eta(X) = \frac{V_{\text{пр}}(X)}{V_{\text{теор}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{V_{\text{пр}}(X)}{V_{\text{теор}}(X)} \cdot 100\%$$

Здесь  $m_{\text{пр}}(X)$ ,  $\nu_{\text{пр}}(X)$ ,  $V_{\text{пр}}(X)$  — масса, количество вещества и объем практически полученного вещества X;

$m_{\text{теор}}(X)$ ,  $\nu_{\text{теор}}(X)$ ,  $V_{\text{теор}}(X)$  — теоретически рассчитанные по уравнению реакции масса, количество вещества и объем.

Если практический выход оказывается равным теоретическому, то процесс (реакция) имеет *количественный выход*.



# ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ



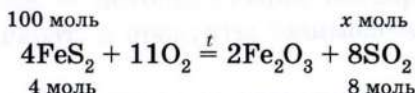
**Задача 1.** При обжиге 12 кг серного колчедана получено 9,6 кг оксида серы(IV). Рассчитайте выход продукта реакции.

## Решение

**Дано:**

$$m(\text{FeS}_2) = 12 \text{ кг}$$

$$m_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = 9,6 \text{ кг}$$



**Найти:**  $\eta(\text{SO}_2)$

1. Вычисляем количество вещества  $\text{FeS}_2$ :

$$\nu(\text{FeS}_2) = \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)}; \quad \nu(\text{FeS}_2) = \frac{12\,000 \text{ г}}{120 \text{ г/моль}} = 100 \text{ моль.}$$

Для вычисления выхода продукта реакции ( $\text{SO}_2$ ) нужно знать  $m_{\text{пр}}$  и  $m_{\text{теор}}$  оксида серы(IV). Первая величина указана в условии задачи, а  $m_{\text{теор}}(\text{SO}_2)$  нужно рассчитать согласно уравнению реакции.

2. Вычисляем  $m_{\text{теор}}(\text{SO}_2)$ . Из уравнения реакции следует:

$$\frac{100 \text{ моль}}{4 \text{ моль}} = \frac{x \text{ моль}}{8 \text{ моль}}, \text{ откуда } x = \frac{100 \text{ моль} \cdot 8 \text{ моль}}{4 \text{ моль}} = 200 \text{ моль};$$

$$m_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = \nu(\text{SO}_2) \cdot M(\text{SO}_2);$$

$$m_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = 200 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 12\,800 \text{ г, или } 12,8 \text{ кг.}$$

3. Рассчитываем выход продукта реакции:

$$\eta(\text{SO}_2) = \frac{m_{\text{пр}}(\text{SO}_2)}{m_{\text{теор}}(\text{SO}_2)}; \quad \eta(\text{SO}_2) = \frac{9,6 \text{ кг}}{12,8 \text{ кг}} = 0,75, \text{ или } 75\%.$$

**Ответ:**  $\eta(\text{SO}_2) = 75\%$ .

# ВЫЧИСЛЕНИЕ МАССЫ ИЛИ ОБЪЕМА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ПО ЗНАЧЕНИЮ ВЫХОДА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ



**Задача 2.** Сероводород объемом 33,6 л (н. у.) сожгли в избытке кислорода. Вычислите объем полученного оксида серы(IV), если выход продукта реакции равен 90%.



### Решение

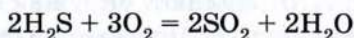
Дано:

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 33,6 \text{ л}$$

$$\eta(\text{SO}_2) = 90\%$$

1,5 моль

$x$  моль



2 моль

2 моль

Найти:  $V_{\text{пр}}(\text{SO}_2)$

1. Вычисляем количество вещества  $\text{H}_2\text{S}$ :

$$v(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V_{\text{м}}(\text{H}_2\text{S})}; \quad v(\text{H}_2\text{S}) = \frac{33,6 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,5 \text{ моль.}$$

2. Находим теоретический объем  $\text{SO}_2$ .

Из уравнения реакции следует, что  $v(\text{SO}_2) = v(\text{H}_2\text{S}) = 1,5 \text{ моль}$ ;

$$V_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = v_{\text{теор}}(\text{SO}_2) \cdot V_{\text{м}}(\text{SO}_2);$$

$$V_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = 1,5 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 33,6 \text{ л.}$$

3. Находим объем практически полученного  $\text{SO}_2$ .

Из формулы  $\eta(X) = \frac{V_{\text{пр}}(X)}{V_{\text{теор}}(X)}$  следует:

$$V_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = \eta(\text{SO}_2) \cdot V_{\text{теор}}(\text{SO}_2); \quad V_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = 0,9 \cdot 33,6 \text{ л} = 30,24 \text{ л.}$$

Ответ:  $V_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = 30,24 \text{ л.}$

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. При обжиге 0,9 кг пирита получено 768 г оксида серы(IV). Вычислите выход продукта реакции.
2. Вычислите объем (н. у.) оксида серы(IV), необходимого для получения 200 г оксида серы(VI), если выход продукта составляет 87%.

## § 32

### ОХРАНА АТМОСФЕРЫ

Производственная деятельность человека часто приводит к негативным изменениям в окружающей среде: каждый год исчезает все больше лесов и полей, в то время как размеры пу-



стынь растут; накапливаются промышленные и бытовые отходы, которые занимают площади пахотных земель, изменяют ландшафт, отравляют окружающую среду. Сжигание угля, нефти, бензина увеличивает содержание в атмосфере оксидов азота, углерода, серы и других веществ, которые губительно действуют на растительные и животные организмы, строительные сооружения. В результате человек должен защищать себя и среду своего обитания от собственного воздействия на нее.

Химии принадлежит важная роль в решении проблемы защиты окружающей среды: атмосферы, гидросферы, почвы.

### ЗНАЧЕНИЕ АТМОСФЕРЫ

*Атмосфера* — это тонкая газовая оболочка, окружающая Землю. Если Землю сравнить с яблоком, то обеспечивающая нашу жизнь воздушная оболочка соответствует толщине его кожуры.

Чистый атмосферный воздух представляет собой смесь газов, содержащую (по объему) 78% азота, 21% кислорода, менее 1% аргона и около 0,03% оксида углерода(IV). В состав воздуха входят и водяные пары.

Слой атмосферы, располагающийся на высоте 25–30 км, содержит небольшое количество озона — этот озоновый щит поглощает около 99% ультрафиолетового излучения Солнца и ограничивает его поток к поверхности Земли. Если бы не озоновый слой, то коротковолновые лучи достигли бы поверхности Земли и уничтожили все живое — и животных, и растения. Помимо этого, озоновый слой поглощает инфракрасное излучение Земли, тем самым он препятствует ее охлаждению. Следовательно, озоновый слой не только защищает все живое на планете от коротковолновых лучей, но и играет важную роль в тепловом балансе атмосферы и Земли.

Значение атмосферного воздуха для всего живого на Земле невозможно переоценить. Человек может обходиться без пищи до семи недель, без воды — пять дней, а без воздуха всего лишь пять минут. При этом воздух должен иметь определенную чистоту, и любое отклонение от нормы опасно для здоровья.

Однако в последнее столетие наблюдается загрязнение атмосферы, обусловленное деятельностью человека.



## ОСНОВНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ АТМОСФЕРЫ

К основным загрязнителям атмосферы относятся:

*газообразные вещества* — оксиды углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), серы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), аммиак ( $\text{NH}_3$ ), летучие органические соединения (метан, растворители и т. д.);

*взвешенные частицы* — пыль (почвенная, цементная, резиновая и т. д.), сажа, асбест, соли свинца, кадмия, мышьяка и др.; капельки жидких веществ, таких, как серная кислота, нефть, пестициды;

*радиоактивные вещества*, поступающие в атмосферу в виде газов или взвешенных частиц в результате взрывов атомных бомб, добычи урана и использования радиоактивных веществ в различных технологических процессах.

Главные загрязнители атмосферы, образующиеся в процессе производственной и иной деятельности человека, — *оксид серы(IV)*  $\text{SO}_2$ , *оксид углерода(II)*  $\text{CO}$ , *оксиды азота* и *твердые частицы*. На их долю приходится около 98% в общем объеме выбросов вредных веществ.

Различают первичные и вторичные загрязнители воздуха.

*Первичные загрязнители воздуха* — вещества, которые непосредственно попадают в воздух в результате природных или осуществляемых человеком процессов (оксиды серы(IV), азота(II)).

*Вторичные загрязнители воздуха* — вещества, которые образуются уже в воздухе в результате химических реакций между первичными загрязнителями и составляющими воздуха (например, серная и азотная кислоты).

Количественной характеристикой выбросов является *предельно допустимая концентрация (ПДК)*.

*ПДК* — *максимально допустимое содержание загрязняющего вещества в окружающей среде, практически не влияющее отрицательно на живые организмы, в том числе и человека*. Предельно допустимые концентрации веществ в воздухе измеряют в миллиграммах на  $1 \text{ м}^3$  воздуха ( $\text{мг/м}^3$ ), а для водных объектов — в миллиграммах на 1 л воды ( $\text{мг/л}$ ).

## ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Естественные источники загрязнения атмосферы — лесные и торфяные пожары, выветривание горных пород, эрозия почв, извержения вулканов (рис. 32). Большинство веществ, выброшен-





Рис. 32. Источники загрязнения атмосферы

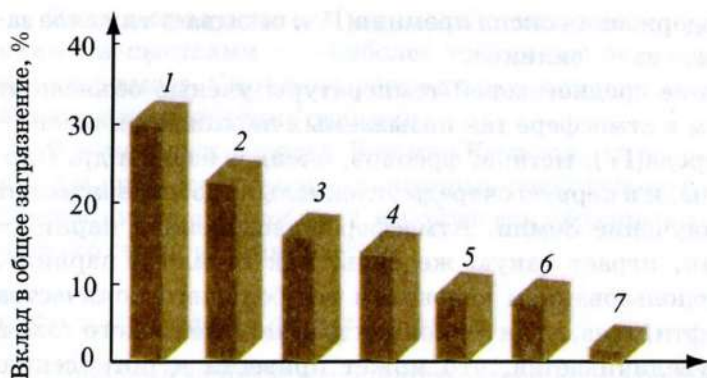
ных в атмосферу в результате этих процессов, рассеиваются в атмосфере, их концентрации редко достигают значений, при которых они способны нанести вред человеку, животным, растениям.

К искусственным (антропогенным) источникам относятся *тепловые электростанции, автотранспорт и промышленные предприятия*. Например, только одна тепловая электростанция, работающая на мазуте с содержанием серы 4%, выбрасывает в атмосферу в сутки 1100 т оксидов серы, 350 т оксидов азота и до 100 т сажи.

Выхлопные газы автомобиля содержат более 240 химических соединений — продуктов сгорания топлива. Большая часть из них токсичны. В среднем один автомобиль выбрасывает в атмосферу в год оксида углерода(II) 135 кг, оксидов азота — 25 кг, углеводородов — 20 кг, оксидов серы — 4 кг, твердых частиц — 1,2 кг. Число автомашин и соответственно количество вредных выбросов непрерывно возрастает.

Много вредных веществ выбрасывают в атмосферу предприятия черной и цветной металлургии, нефтеперерабатывающей промышленности, заводы по переработке мусора (рис. 33). Следует обратить внимание на то, что среди источников загрязнения атмосферы доля химической промышленности невелика по объему — ее выбросы составляют около 2% всех промышленных выбросов. Но ввиду высокой токсичности и разнообраз-





**Рис. 33.** Вклад различных отраслей промышленности в общее загрязнение атмосферы: 1 — теплоэнергетика; 2 — автотранспорт; 3 — черная металлургия; 4 — производство строительных материалов; 5 — цветная металлургия; 6 — нефтеперерабатывающая промышленность; 7 — химическая промышленность

разия (оксиды серы, азота, аммиак, сероводород, пыль и др.) они представляют значительную угрозу для человека, животных и растений.

#### ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

**Загрязнение атмосферы** — это изменение ее состава и свойств, которое оказывает негативное воздействие на здоровье человека и окружающую природную среду. Так, оксид серы(IV) и оксиды азота оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, легких, носоглотки; они токсичны.

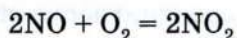
Кроме этого, оксиды серы и азота в атмосфере образуют серную и азотную кислоты, которые выпадают в виде *кислотных дождей, тумана, росы*. Это приводит к повышению кислотности почв и падению ее плодородия, гибели обитателей водоемов, замедлению роста культурных растений, таких, как помидоры, соя, фасоль, морковь, капуста, хлопок, ослаблению или гибели деревьев (особенно хвойных пород), росту числа заболеваний дыхательной системы человека. Кислотные дожди губительно действуют на строительные сооружения и архитектурные памятники из мрамора, усиливают коррозию металлов и приводят к разрушению металлических конструкций — мостов и опор. Из-за переноса воздушных масс на большие расстояния кислотные дожди выпадают в сотнях километров от источника загрязнения.



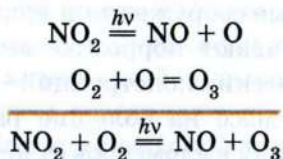
Пыль, содержащая оксид кремния(IV), вызывает тяжелое заболевание легких — силикоз.

Повышение среднегодовой температуры ученые объясняют накоплением в атмосфере так называемых парниковых газов — оксида углерода(IV), метана, фреонов, оксидов азота и др. Парниковые газы, и в первую очередь углекислый газ, задерживают тепловое излучение Земли. Атмосфера, насыщенная парниковыми газами, играет такую же роль, как стекло в парнике. В связи с использованием человеком все большего количества топлива: нефти, газа, угля — концентрация углекислого газа в атмосфере увеличивается, что может привести к потеплению климата на Земле, таянию полярных льдов и повышению уровня Мирового океана. Так, при повышении температуры на 1,5–2 °C уровень океана поднимется на 0,5–2 м. Это приведет к затоплению приморских равнин более чем в 30 странах, заболачиванию обширных территорий и другим неблагоприятным последствиям.

Выхлопные газы автотранспорта содержат ядовитый оксид углерода(II), оксиды азота, оксид серы(IV), углеводороды, соединения свинца. Оксид углерода(II) взаимодействует с гемоглобином крови и снижает способность крови переносить кислород. Выхлопные газы могут быть одной из причин образования *смога* над городами с интенсивным автомобильным движением. Смог — смесь первичных и вторичных загрязнителей. Последние образуются в атмосфере в результате взаимодействия некоторых первичных загрязнителей (особенно оксидов азота и углеводородов) друг с другом под влиянием солнечного света (*фотохимический смог*). Так, в выхлопных газах содержится оксид азота(II), который окисляется на воздухе:



Под действием ультрафиолетового излучения Солнца молекулы  $\text{NO}_2$  распадаются. Образовавшийся атомарный кислород взаимодействует с молекулами кислорода и образует озон:





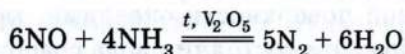
Озон и продукты его взаимодействия с летучими органическими веществами — наиболее токсичные вещества, содержащиеся в смоге. Смог вызывает удушье, приступы бронхиальной астмы, аллергические реакции.

В некоторых городах России (Кемерово, Ангарск, Новокузнецк и др.), особенно в тех, которые расположены в низинах, с ростом числа автомобилей вероятность образования фотохимического смога увеличивается.

## ОХРАНА АТМОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Проблема защиты воздушного бассейна от загрязнений — одна из важнейших задач, стоящих перед человечеством. Она решается разными методами.

♦ Создание высокоэффективных очистных сооружений. Очистка выбросов от твердых загрязняющих веществ проводится с помощью электрофильтров, циклонов и др., а от газообразных — с помощью различных поглотителей (жидких, твердых) или каталитических реакций. Например, очистка газовых выбросов химических предприятий от оксидов азота основана на их каталитическом восстановлении аммиаком:



Капитальные затраты на очистные сооружения в зависимости от природы и концентрации загрязнителей составляют от 2 до 60% всех затрат на сооружение объекта.

♦ Комплексное использование сырья, создание малоотходных и безотходных технологий. Еще Д. И. Менделеев писал: «В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье».

♦ Очистка топлива от вредных примесей (например, от соединений серы) и переход на экологически чистые виды топлива. Очищенное топливо при горении дает значительно меньше вредных выбросов. Один из кардинальных путей решения проблемы защиты воздушного бассейна — использование в качестве топлива водорода.

♦ Создание электромобилей или уменьшение токсичности выхлопных газов путем правильной регулировки топливной системы автомобиля и применения катализаторов, которые улавливают в выхлопных трубах автомобилей.



## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие экологически опасные газы могут выбрасываться в атмосферу при работе следующих промышленных предприятий: а) тепловой электростанции; б) завода по производству серной кислоты, азотной кислоты? Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Окружающая среда загрязняется в меньшей степени при сжигании: а) метана; б) водорода; в) бензина; г) угля.
3. Какие факторы рельефа и климата помогают уменьшить (увеличить) загрязнение воздуха в вашей местности?

## § 33

### ОХРАНА ГИДРОСФЕРЫ И ПОЧВЫ

#### ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОСФЕРЫ

*Гидросфера — это водная оболочка Земли, расположенная между атмосферой и твердой земной корой.*

Вода встречается на Земле практически повсеместно. Она покрывает  $\frac{3}{4}$  земной поверхности океанами, морями, реками и озерами. В газообразном состоянии вода содержится в атмосфере, в виде огромных масс снега и льда лежит круглый год на вершинах высоких гор и полюсах Земли. В недрах Земли также находится вода, пропитывающая почву и горные породы. Общие запасы воды на Земле составляют 138,6 млн км<sup>3</sup>. Однако 97% приходится на соленую или в значительной мере минерализованную воду. Объем пресной воды ограничен и составляет 3% общих запасов воды на Земле. Из этого количества пресной воды человечество может использовать лишь 0,003%.

В природных условиях осуществляется постоянный круговорот воды, приводящий к ее самоочищению. Без этих процессов Земля имела бы совсем другой вид. Современное строение земной поверхности возникло под влиянием механического и химического воздействия воды. Без воды не было бы жизни на Земле. Вода — важнейшая составная часть растений и животных. Наш организм на 65–70% состоит из воды, а у некоторых медуз до 99% массы тела составляет вода. Вода необходима сельскому хозяйству (для выращивания 1 т риса требуется более 7 тыс. т



воды) и промышленности (для получения 1 т стали необходимо 150 т воды).

### ИСТОЧНИКИ И ВИДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ

С развитием промышленности, сельского хозяйства, ростом городов увеличивается расход воды. Одновременно усиливается и ее загрязнение промышленными и бытовыми отходами (рис. 34).

Перечислим наиболее распространенные загрязнители воды.

*Твердые, нерастворяющиеся в воде частицы* почвы, глины, шлаков и других неорганических и органических веществ попадают в воду в результате эрозии пахотных земель, пастбищ, а также работы предприятий добывающей, металлургической, строительной и химической промышленности. Находящиеся во взвешенном состоянии вещества замутняют воду, тормозят процесс фотосинтеза у водорослей, засоряют жабры рыб и фильтры моллюсков. Донные осадки разрушают места кормежки и нереста рыб, засоряют озера, реки, каналы и гавани осадочными породами.

Высокое содержание *растворимых в воде неорганических веществ* — кислот, солей, соединений токсичных металлов (свинец, ртуть и др.) — наносит ущерб популяциям рыб, снижает урожайность сельскохозяйственных культур, ускоряет коррозию оборудования, для работы которого необходима вода. Превышение ПДК соединений токсичных металлов ведет к поражению слуха, нервной системы, зрения у человека.

*Минеральные удобрения* при попадании в водоемы вызывают чрезмерный рост водной растительности, которая затем отмира-



Рис. 34. Источники загрязнения воды



ет и разлагается, лишая воду растворенного в ней кислорода. Вода приобретает гнилостный запах, гибнет рыба и другие обитатели водоемов.

*Органические вещества промышленного происхождения* (нефть, бензин, растворители, моющие средства, пестициды и др.) входят в состав стоков химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности. Наибольшую угрозу чистоте водоемов создают нефть и нефтепродукты. В Мировой океан ежегодно поступает в среднем 13–14 млн т нефтепродуктов. Нефтяное загрязнение опасно по двум причинам. Во-первых, на поверхности воды образуется пленка, которая препятствует доступу кислорода к морской флоре и фауне (1 т нефти, растекаясь по водной поверхности, образует пятно площадью 12 км<sup>2</sup>). Эта пленка опасна для птиц и морских животных. Во-вторых, нефть токсична, при ее содержании в воде 10–15 мг/кг гибнут планктон и мальки рыб.

*Органические вещества биологического происхождения* (содержат бактерии, вирусы) попадают в воду из канализационных (бытовых) систем и животноводческих хозяйств. Они вызывают различные заболевания: дизентерию, тиф, инфекционный гепатит, холеру и др., а также гибель рыб.

*Радиоактивные вещества* наносят большой вред жизни обитателей водоемов и здоровью людей. Они могут вызвать мутации ДНК, которые приводят к врожденным дефектам, являются причиной раковых заболеваний и обуславливают повреждение генетического кода. Их источники — заводы по очистке урановой руды и по переработке ядерного горючего для реакторов, места захоронения радиоактивных отходов.

## ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Для России проблема охраны и использования водных ресурсов весьма актуальна. Практически все поверхностные воды загрязнены выше установленных норм, по отдельным загрязнителям ПДК превышены в 5–40 раз. Около половины населения России потребляет загрязненную недоброкачественную воду, которая может быть причиной различных изменений в организме и способствовать возникновению инфекционных и других заболеваний.

Первостепенное значение имеет охрана водных источников от истощения, а также от загрязнения сточными водами.



Основные направления рационального использования водных ресурсов:

- ♦ разработка технологий с минимальным потреблением воды;

- ♦ создание технологических процессов, в которых отработанная вода не сбрасывается в водоемы, а после очистки снова используется (системы оборотного и повторного использования воды);

- ♦ применение новых технологий очистки сточных вод.

*Сточной* называют воду, использованную на производственные или бытовые нужды, изменившую свойства в результате загрязнения и подлежащую очистке.

Выбор метода очистки сточной воды определяется характером и свойствами примесей. Так, взвешенные примеси удаляют фильтрованием. Ионные примеси, которые могут образовывать малорастворимые соединения, переводят в осадок. Примеси-окислители удаляют восстановлением, а примеси-восстановители — окислением. Бытовые сточные воды, которые в основном содержат органические вещества, подвергают биологической очистке. С этой целью в специальных бассейнах, которые продувают воздухом, микроорганизмы превращают органические соединения в ил, способный осесть. Выпавший осадок собирают, высушивают и компостируют или в жидком виде отправляют на поля в качестве удобрений. Таким образом, знание состава и свойств примесей позволяет выбрать тот или иной способ их удаления.

## ОХРАНА ПОЧВЫ

*Почва* — это тонкий (не более 2 м) поверхностный слой земной коры, который образуется и развивается в результате взаимодействия растительности, животных, микроорганизмов, горных пород и является самостоятельным природным образованием. Важнейшее свойство почвы — плодородие. Жизнь человека и других организмов зависит от почвы. Пищу, которую мы употребляем в том или ином виде, дает почва. Кроме этого почва обеспечивает нас древесиной, бумагой, хлопком и другими важными материалами. Почва очищает воду, которую мы пьем.

Подобно воздуху и воде, почва подвержена загрязнению. Рассмотрим основные загрязнители почвы.



*Пестициды* (ядохимикаты) — химические препараты, которые применяют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. При рассеивании пестициды распространяются ветром на большие пространства, удаленные от мест их применения. Многие из них могут сохраняться в почвах достаточно долго. Следы пестицидов прослеживаются во многих продуктах, выращенных на обработанных этими химикатами почвах, в грунтовой воде, которую пьют многие люди, и в воздухе, которым мы дышим. Они поражают различные компоненты природных экосистем, снижают численность полезных насекомых и птиц, а в итоге представляют опасность и для самого человека. Пестициды, содержащие хлор (ДДТ, гексахлоран и др.), отличаются не только высокой токсичностью, но и чрезвычайной биологической активностью и способностью накапливаться в различных звеньях пищевой цепи. Даже в ничтожных концентрациях пестициды подавляют иммунную систему организма, повышая таким образом его чувствительность к инфекционным заболеваниям. В более высоких концентрациях эти вещества оказывают мутагенное и канцерогенное действие на организм человека.

В настоящее время получены пестициды (фосфорорганические препараты), которые разлагаются во внешней среде, что обеспечивает безопасность их применения. Но наиболее перспективным является применение биологических методов защиты растений, что позволит уменьшить степень загрязнения среды пестицидами.

К загрязнителям почвы относятся также *удобрения*. В настоящее время почвы восстанавливают и сохраняют путем внесения минеральных удобрений. За период с 1950 по 2000 г. их мировое потребление увеличилось примерно в 10 раз. К 2000 г. каждый третий человек в мире питался зерном и другой сельскохозяйственной продукцией, которые были получены благодаря применению минеральных удобрений.

Минеральные удобрения оказывают прямое и косвенное воздействие на почву. Они способствуют активизации микробиологических процессов в почве, но это приводит к ухудшению ее физико-химических свойств (изменяются состав и структура плодородного слоя почвы — гумуса, происходит подкисление почв).

В ряде стран среди минеральных удобрений доминируют азотные (42–72%). При несоблюдении норм и условий их применения в почвах и растениях накапливаются нитраты, которые в



конечном счете поступают в организм человека и в желудочно-кишечном тракте восстанавливаются микрофлорой до высокотоксичных нитритов.

Для получения сельскохозяйственной продукции с пониженным содержанием нитратов и предотвращения смыва удобрений в водоемы удобрения капсулируют — покрывают плохо растворимой в воде оболочкой. Выделение удобрения в почву происходит за счет диффузии сквозь оболочку капсулы. Это значительно увеличивает коэффициент использования удобрений растениями.

Вывоз *промышленных и бытовых отходов* на свалки ведет к загрязнению и нерациональному использованию земельных угодий, загрязнению поверхностных и грунтовых вод, росту транспортных расходов и безвозвратной потере ценных материалов и веществ. Особую проблему в городской среде составляет ликвидация бытовых отходов, количество которых возрастает с повышением уровня жизни в городе, а эффективных способов их переработки и уничтожения на сегодня ничтожно мало.

---

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте схему круговорота воды в природе. Какое значение в природе имеет вода?
2. Какие имеются источники загрязнения воды в вашей местности? Откуда вы получаете питьевую воду? Как очищается источник питьевой воды?
3. В виде каких нерастворимых солей можно удалить из сточных вод ионы:  
а)  $\text{Pb}^{2+}$ ; б)  $\text{Cu}^{2+}$ ; в)  $\text{Zn}^{2+}$ ; г)  $\text{PO}_4^{3-}$ ; д)  $\text{SO}_4^{2-}$ ?  
Составьте уравнения этих реакций.
4. Следует ли запретить размещение опасных отходов в глубоких подземных скважинах? Объясните.
5. Укажите примеры нерационального использования земли в вашем регионе.
6. Назовите преимущества и недостатки применения минеральных удобрений. Почему почве помимо минеральных необходимы и органические удобрения?



# Практические работы

Призывая к теоретическим химическим знаниям, я убежден, что зову людей к полезному труду... А для этого необходимо усвоить прежде всего химическую практику, т. е. мастерство предмета, искусство спрашивать природу и слышать ее ответы в лабораториях и книгах.

Д. И. Менделеев



Перед выполнением практических работ повторите правила работы в химической лаборатории.

## Работа 1

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

#### Опыт 1. Влияние природы реагирующих веществ

В две пробирки налейте по  $2\text{ см}^3$  соляной кислоты и опустите в одну пробирку стружку магния или алюминия, в другую — железа. Что наблюдаете? Объясните результаты опыта.

#### Опыт 2. Влияние концентрации реагирующих веществ

В одну пробирку налейте  $2\text{ см}^3$  соляной кислоты, в другую —  $1\text{ см}^3$  соляной кислоты и  $1\text{ см}^3$  воды. Опустите в каждую пробирку по одной грануле цинка. Сравните интенсивность выделения водорода. Первую пробирку оставьте в качестве контрольной для опытов 3 и 5.

#### Опыт 3. Влияние температуры

В пробирку опустите гранулу цинка и налейте  $2\text{ см}^3$  соляной кислоты. Содержимое пробирки подогрейте (опустите в стакан с горячей водой). Сравните интенсивность выделения водорода с контрольной пробиркой.

#### Опыт 4. Влияние катализатора

В три пробирки налейте по  $2\text{ см}^3$  3%-ного раствора пероксида водорода. В первую пробирку добавьте несколько крупинок ок-



сида марганца(IV), во вторую — 5–6 капель раствора хлорида железа(III).

Сравните интенсивность выделения газа в этих двух пробирках со скоростью его выделения в третьей пробирке.

Убедитесь с помощью тлеющей лучины, что выделяющийся газ — кислород.

Для опытов 1–3 напишите уравнения реакций в молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

### **Опыт 5. Влияние площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ**

В пробирку внесите порошок цинка примерно такой же массы, как гранула, и налейте 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Сравните интенсивность выделения водорода с контрольной пробиркой.

Укажите, какие факторы влияют на скорость реакции.

## Работа 2

### ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

#### **Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей**

В четыре пробирки налейте по 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и по 1–2 капли раствора лакмуса. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по 1–2 кристаллика солей: в первую — хлорида калия, во вторую — хлорида алюминия, в третью — карбоната калия. Растворы встряхните для ускорения растворения солей.

По изменению окраски лакмуса сделайте вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

Полученные результаты занесите в табл. 22.

Таблица 22

Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	pH раствора (pH < 7, pH = 7 или pH > 7)

Какие из испытываемых солей подверглись гидролизу? Напишите краткие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.



## Опыт 2. Влияние температуры на гидролиз

К 2–3 см<sup>3</sup> раствора ацетата натрия прилейте 1–2 капли фенолфталеина. Заметьте интенсивность окраски.

Напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли.

Нагрейте пробирку с раствором до кипения. Как меняется интенсивность окраски? Какой вывод об изменении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза?

Охладите нагретую пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?

Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли.

## Работа 3

### ПОЛУЧЕНИЕ, СОБИРАНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ГАЗОВ



При выполнении опытов соблюдайте правила безопасности: вспомните правила обращения со спиртовкой и нагревания веществ, правила обращения с кислотами и ознакомления с запахом веществ.

Вам известно, что конструкция прибора для получения и собирания газов зависит от свойств получаемого газа и исходных веществ. Решите, какой конструкции прибор вы будете собирать для выполнения одного из заданий (рис. 35).

**Задание 1.** Получите, соберите и распознайте водород.

**Задание 2.** Получите, соберите и распознайте оксид углерода(IV).

**Задание 3.** Получите, соберите и распознайте кислород.

Составьте уравнения соответствующих реакций.



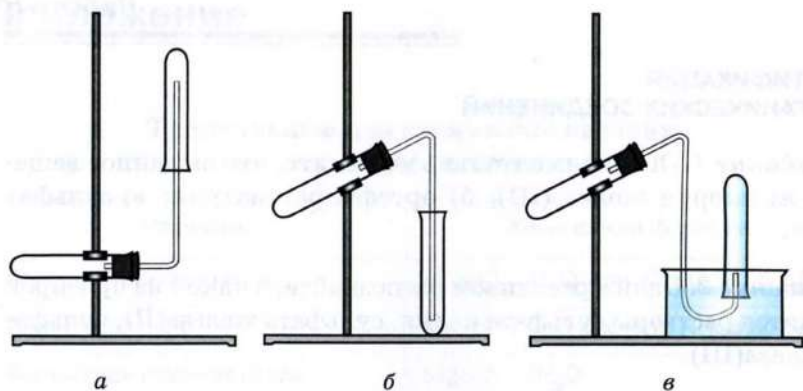


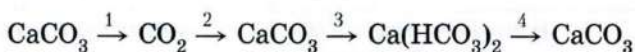
Рис. 35. Приемы собирания газов: *а* — газ легче воздуха; *б* — газ тяжелее воздуха; *в* — газ нерастворим в воде

## Работа 4

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ «ВЕЩЕСТВА И ИХ СВОЙСТВА»

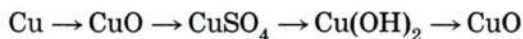
**Задание 1.** Экспериментально докажите, что выданное вам вещество — серная кислота.

**Задание 2.** Осуществите практически следующие превращения:



**Задание 3.** Экспериментально определите, какой из металлов — цинк или медь — находится в электрохимическом ряду напряжений до водорода.

**Задание 4.** Осуществите практически следующие превращения:



Напишите уравнения всех реакций, для окислительно-восстановительных составьте схемы электронного баланса, для реакций ионного обмена — краткие ионно-молекулярные уравнения.



## ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Задание 1.** Экспериментально докажите, что выданное вещество: а) хлорид железа(III); б) ортофосфат натрия; в) сульфат цинка.

**Задание 2.** Одним реактивом распознайте, в какой из пробирок находятся растворы сульфата калия, сульфата железа(II), сульфата железа(III).

**Задание 3.** Одним реактивом распознайте, в какой из пробирок находятся растворы силиката натрия, хлорида натрия, карбоната натрия.

**Задание 4.** Используя только раствор лакмуса, распознайте, в какой из пробирок находятся растворы карбоната натрия, нитрата алюминия, нитрата натрия.

**Задание 5.** Распознайте следующие вещества: дистиллированную воду, растворы хлороводорода, гидроксида натрия, фенолфталеина, пользуясь только этими растворами.

Напишите уравнения всех реакций.



# Приложение

## Тривиальные и исторические названия некоторых веществ

Название	Химическая формула
Алебастр (жженный гипс)	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Аммиачная вода	18–25%-ный раствор $\text{NH}_3$ в воде
Английская (горькая) соль	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Асбест	$3\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$
Бертолетова соль	$\text{KClO}_3$
Боксит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Болотный (рудничный) газ	$\text{CH}_4$
Веселящий газ	$\text{N}_2\text{O}$
Водяной газ	Смесь $\text{CO}$ и $\text{H}_2$
Гашеная известь (пушонка)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Глауберова соль (мирабилит)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Глинозем (корунд)	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Гремучий газ (гремучая смесь)	Смесь двух объемов $\text{H}_2$ и одного объема $\text{O}_2$
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Едкий натр	$\text{NaOH}$
Едкое кали	$\text{KOH}$
Железный (серный) колчедан, пирит	$\text{FeS}_2$
Жженая магнезия	$\text{MgO}$
Жидкое стекло	Водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ )
Известковая вода (известковое молоко)	Насыщенный водный раствор гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Название	Химическая формула
Известь:	
белильная (хлорная)	$\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$
гашеная (едкая)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
жженая (негашеная)	$\text{CaO}$
натронная	$2\text{CaO} + \text{NaOH}$
Известняк (мел, мрамор, кальцит)	$\text{CaCO}_3$
Каменная (поваренная) соль	$\text{NaCl}$
Каолинит (белая глина, каолин)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Карбамид (мочевина)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Кварц (кремнезем, песок)	$\text{SiO}_2$
Квасцы:	
алюмокалиевые	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
железоаммонийные	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
хромокалиевые	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Криолит	$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ или $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
Купорос:	
железный	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
медный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
цинковый	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Купоросное масло	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (91–92%-ная)
Ляпис (адский камень)	$\text{AgNO}_3$ (обычно сплав одной части $\text{AgNO}_3$ и двух частей $\text{KNO}_3$ )
Малахит	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ или $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Наждак	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Нашатырь	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Нашатырный спирт	3–10%-ный раствор $\text{NH}_3$ в воде
Олеум	Раствор $\text{SO}_3$ в безводной $\text{H}_2\text{SO}_4$



Название	Химическая формула
Пергидроль	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30%-ный раствор в воде)
Плавиковая кислота	Раствор $\text{HF}$ в воде
Поташ	$\text{K}_2\text{CO}_3$
Сажа белая	Аморфный $\text{SiO}_2$
Свинцовый сахар	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Селитра:	
аммиачная (аммонийная)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
калийная (индийская)	$\text{KNO}_3$
кальциевая (норвежская)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
натриевая (чилийская)	$\text{NaNO}_3$
Силан	$\text{SiH}_4$
Сильвинит	$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$
Синильная кислота	$\text{HCN}$
Сода:	
кальцинированная	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
каустическая (каустик)	$\text{NaOH}$
кристаллическая	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
питьевая	$\text{NaHCO}_3$
Соль Мора	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
«Сухой лед»	$\text{CO}_2$ в твердом состоянии
Тальк	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Угарный газ	$\text{CO}$
Углекислота	$\text{CO}_2$
Фосген	$\text{COCl}_2$
Фосфин	$\text{PH}_3$
Хлорная вода	Водный раствор $\text{Cl}_2$
Цинковая обманка (сфалерит)	$\text{ZnS}$



## Названия, формулы кислот и их кислотных остатков

Кислота	Формула кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	Нитрат
Азотная	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	Нитрат
Бромоводородная	$\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	Бромид
Иодоводородная	$\text{HI}$	$\text{I}^-$	Иодид
Кремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{SiO}_3^{2-}$	Силикат
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	$\text{MnO}_4^-$	Перманганат
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	Формиат
Олеиновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$	Олеат
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$	Ортофосфат
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	Сульфат
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_3^{2-}$	Сульфит
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}^{2-}$	Сульфид
Соляная	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	Хлорид
Стеариновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$	Стеарат
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$	Карбонат
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Ацетат
Фтороводородная	$\text{HF}$	$\text{F}^-$	Фторид
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	Гипохлорит
Хлористая	$\text{HClO}_2$	$\text{ClO}_2^-$	Хлорит
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	$\text{ClO}_3^-$	Хлорат
Хлорная	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	Перхлорат
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{CrO}_4^{2-}$	Хромат
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалат



## Наиболее распространенные сплавы

Сплав	Приблизительный состав, %	Применение
На основе железа		
Чугун	Углерод 2–4,5, железо около 93, кремний, марганец, фосфор и др.	Машиностроение
Сталь: жаропрочная	Хром 15–20, никель 8–15, вольфрам 5–7, железо 60–70	Лопатки газовых турбин, детали реактивных двигателей и ракетных установок
нержавеющая	Никель 8–20, хром 10–20, железо 60–80	Аппараты для химической, пищевой, машиностроительной промышленности
На основе меди		
Латунь	Цинк 4–50, остальное медь	Машиностроение, судостроение, декоративные изделия
Бронзы: оловянные	Олово до 19, остальное медь	Машиностроение, декоративные изделия
алюминиевые	Алюминий 5–10, добавки железа, марганца, никеля, остальное медь	Машиностроение, декоративные изделия, изготовление монет, медалей
Мельхиор	Никель 20–30, медь 68–78, железо, марганец и др. до 2	Судостроение, посуда, ювелирные изделия
На основе других металлов		
Нихром	Хром 20, никель 80	Нагревательные элементы, проволока для электротехнической промышленности
Дуралюмин	Магний 0,5, марганец 0,5, медь 5, алюминий 94	Авиационное
Свинец аккумуляторный	Сурьма 6, свинец 94	Аккумуляторные пластины
Серебро монетное	Медь 10, серебро 90	Монеты
Припой	Олово 50, свинец 50	Пайка железных предметов



## Ответы к расчетным задачам

### § 12

1.  $2\text{Ca (тв.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{CaO (тв.)} + 1270 \text{ кДж.}$
2. 76,5 кДж.
3. 0,001 моль/(л · с);  
0,98 моль/л.

### § 13

3. а) увеличится в 256 раз;  
б) уменьшится в 16 раз.
4. За 37,5 с.

### § 16

2. 51,2%.

### § 17

1. 430 г.
2. 8,38%.
3. 0,332 М.

### § 19

2. 0,6 моль.

### § 20

2. 4 моль.
3. в.

### § 22

3. 2,63%.

### § 23

3. 24,5 г.
4. 1 504 742 кДж.
5. 80,5 г.

### § 24

2. 0,2 моль.
3. 37,5%.

### § 26

3. 593,75 см<sup>3</sup>.
4. 2 моль.
5. 16,8 л.

### § 27

4. 10,4 кДж.
6. 11,5 г.

### § 28

3. 34,8% Cu; 30,4% Fe.
4. 5,6 л.
5. 4,2 л.

### § 29

2. 16,5 г.
5. 54% Al и 46% Fe.

### § 31

1. 80%.
2. 64,37 л.



## Предметно-именной указатель

- А**  
Активная частица 55  
Акцептор 26  
Атмосфера 148  
Атом 5  
Атомная орбиталь 8  
Атомный (порядковый) номер элемента 6  
Аэрозоль 66
- Б**  
Безотходная технология 144
- В**  
Валентное возбуждение атома 28  
Валентность 28  
Вант-Гофф Я. 54  
Взвесь 66  
Восстановитель 81  
Выход продукта реакции 145
- Г**  
Гель 67  
Гибридизация 35  
Гидратация 70  
Гидраты 70  
Гидрозоль 66  
Гидролиз солей 113  
Гидроксид 102  
— амфотерный 106  
Гидросфера 154
- Д**  
Дисперсионная среда 66  
Дисперсная система 66  
Дисперсная фаза 66  
Длина связи 32  
Донор 26  
Донорно-акцепторный механизм образования связи 26  
Дэви Г. 86
- З**  
Закон периодический 16  
Золь 66
- И**  
Изотопы 6  
Ингибитор 59
- К**  
Катализ  
— гетерогенный 58  
— гомогенный 57  
Катализатор 56  
Кислота 104  
Кислота-окислитель 135  
Коагуляция 67  
Комплексное использование сырья 144  
Концентрация молярная 74  
Коррозия  
— металлов 92  
— химическая 92  
— электрохимическая 93  
Кристаллическая решетка  
— атомная 44  
— ионная 44  
— металлическая 45  
— молекулярная 44  
Кристаллогидраты 70
- Л**  
Легирование 95  
Ле Шателье А. 61



## М

- Массовая доля растворенного вещества 74
- Массовое число 5
- Металлургия 129
- Металлы 128
- Метод электронного баланса 82
- Молярная концентрация 74

## Н

- Направленность связи 33
- Насыщаемость связи 33
- Нейтрон 5
- Неметаллы 121
- Неэлектролит 76

## О

- Обменный механизм образования связи 24
- Окислитель 81
- Окислительно-восстановительные реакции 81
- Оксид 98
  - амфотерный 100
  - кислотный 99
  - несолесобразующий 99
  - основной 99
  - солесобразующий 99
- Орбиталь атомная 8
- Основание 103

## П

- ПДК 149
- Пестициды 158
- Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева 16
- Периодический закон 16
- Покрытие
  - анодное 96
  - катодное 95
- Полинг Л. 34
- Почва 157

- Правило Вант-Гоффа 53
- Принцип Ле Шателье 61
- Протекторная защита 96
- Протон 5

## Р

- Равновесие химическое 61
- Раствор 69
  - истинный 68
  - коллоидный 66
  - насыщенный 71
- Растворимость 71
- Реакции
  - гетерогенные 51
  - гомогенные 51
  - ионного обмена 77
  - каталитические 56
  - необратимые 60
  - обратимые 60
  - окислительно-восстановительные 81
  - экзотермические 48
  - эндотермические 48
- Решетка кристаллическая
  - атомная 44
  - ионная 44
  - металлическая 45
  - молекулярная 44

## С

- Связь
  - водородная 41
  - ионная 37
  - ковалентная 24
  - неполярная 26
  - полярная 26
  - кратная 33
  - металлическая 45
  - пи ( $\pi$ ) 33
  - сигма ( $\sigma$ ) 33
  - химическая 24
- Скорость реакции 49
- Смещение равновесия 61



## Соль

- кислая 110
- основная 111
- средняя 108

## Степень

- гидролиза 118
- ионности связи 39
- окисления 30

## Суспензия 67

## Т

Температурный коэффициент скорости реакции 54

Тепловой эффект реакции 48

Термохимическое уравнение 48

## Ф

Формульная единица вещества 40

## Х

Химическая связь 24

Химическая технология 144

Химический элемент 6

— — *s*-, *p*- 11

— — *d*- 12

Химическое равновесие 61

## Э

Электролиз 86

Электролит 76

— сильный 76

— слабый 77

Электролитическая

диссоциация 76

Электронная формула атома 10

Электронно-графическая

формула атома 13

Электронное облако 7

Электроны

— неспаренные 8

— спаренные 8

— *s*-, *p*-, *d*- 8

Электрохимический ряд напряжений металлов 131

Эмульсия 67

Энергия

— активации 55

— связи 32

Энергетический

— уровень 9

— подуровень 9

Эффект Тиндаля 67

## Я

Ядро атома 5



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Как работать с учебником .....	3
--------------------------------	---

### Глава I. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. Состав атома. Изотопы .....	5
§ 2. Состояние электронов в атоме .....	7
§ 3. Электронные конфигурации атомов .....	10
§ 4. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева .....	16

### Глава II. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 5. Ковалентная связь .....	24
§ 6. Валентность и валентные возможности атома. Степень окисления .....	28
§ 7. Основные характеристики ковалентной связи .....	32
§ 8. Гибридизация атомных орбиталей .....	34
§ 9. Ионная связь .....	37
§ 10. Водородная связь .....	40
§ 11. Типы кристаллических решеток .....	43

### Глава III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

§ 12. Энергетика и скорость химических реакций .....	47
§ 13. Факторы, влияющие на скорость химических реакций ..	52
§ 14. Химическое равновесие .....	59

### Глава IV. РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

§ 15. Дисперсные системы и их классификация .....	66
§ 16. Растворы .....	69
§ 17. Концентрация растворов .....	74
§ 18. Электролитическая диссоциация .....	76

### Глава V. РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 19. Окислительно-восстановительные реакции .....	81
§ 20. Электролиз .....	86
§ 21. Коррозия металлов .....	92



## Глава VI. СЛОЖНЫЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

§ 22. Оксиды .....	98
§ 23. Гидроксиды .....	102
§ 24. Соли .....	107
§ 25. Гидролиз солей .....	112

## Глава VII. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 26. Общая характеристика и способы получения неметаллов .....	121
§ 27. Свойства неметаллов .....	124
§ 28. Общая характеристика и способы получения металлов ..	128
§ 29. Свойства металлов .....	131

## Глава VIII. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ.

### ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

§ 30. Производство серной кислоты контактным способом ...	139
§ 31. Выход продукта реакции .....	145
§ 32. Охрана атмосферы .....	147
§ 33. Охрана гидросферы и почвы .....	154

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ .....	160
---------------------------	-----

Приложение .....	165
------------------	-----

Ответы к расчетным задачам .....	170
----------------------------------	-----

Предметно-именной указатель .....	171
-----------------------------------	-----



### РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ, СОЛЕЙ В ВОДЕ И ЦВЕТ ОСАДКОВ

										Гидролиз солей по катиону														
Ионы		H <sup>+</sup>	Катионы гидроксидов																					
			сильных оснований					слабых оснований							амфотерных						слабо амф.			
			K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>		
ОН <sup>-</sup>	Гидроксид		Р	Р	Р	Р	М	Р↑	Бл	Бл	З	Бл	—	—	Бл	Сз	Бл	Бл	Бл	Бл	Бл	Бр	С	
Анионы кислот	сильных	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Гд	Р	Р	
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сульфат	Р	Р	Р	Р	Бл	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н <sup>г</sup>	Р	Р	Р	Р	Бл	Р	Р	Р
		I <sup>-</sup>	Иодид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Ж	К	Р	М	Р	Р	Ж	Ок	—	—
		Br <sup>-</sup>	Бромид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Бж	М	Р	Р	Р	Р	Бж	Гд	Р	Р
		Cl <sup>-</sup>	Хлорид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Бл	Р	Р	Р	Р	Р	Бл	Р	Р	Р
	слабых	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Сульфит	Р↑	Р	Р	Р	Бл	Бл	Р	М	Сз	З	Бл	Бл	—	Гд	Гд	Гд	Бл	Бл	—	—	Н <sup>г</sup>
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ортофосфат	Р	Р	Р	Бл	Бл	Бл	—	Бл	Бл	З	Бл	Ж	Бл	Бл	З	Бл	Бл	Бл	Бл	Бж	Гл
		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ацетат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Н <sup>г</sup>	Р	Р	Гд	—	Р
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Карбонат	Р↑	Р	Р	М	Бл	Бл	Р	Бл	Бл	Н <sup>г</sup>	Бл	Бж	Н <sup>г</sup>	Гд	Гд	Н <sup>г</sup>	Н <sup>г</sup>	Н <sup>г</sup>	Гд	Гд	Н <sup>г</sup>
		S <sup>2-</sup>	Сульфид	Р↑	Р	Р	Р	Р	Р	М	Ч	Ч	Т	Ч	Ч	Гд	Гд	Гд	Бл	Ч	Бр	—	Ч	
		SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Метасиликат	Бл	Р	Р	Бл	Бл	Бл	—	Бл	Ср	Гд	Т	—	—	Гд	Гд	Гд	Рз	Бл	Гд	Гд	Н <sup>г</sup>

## ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Индикатор	Среда		
	кислотная	нейтральная	щелочная
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метилоранж	Красный	Оранжевый	Желтый

**Р** – растворимые; **Р↑** – летучие или распадаются с выделением газа; **М** – малорастворимые; **Н<sup>г</sup>** – осадок основной соли вследствие гидролиза; **Гд** – соль полностью гидролизуеться водой; **черточка (—)** – вещество не существует.

**Цвета осадков:** **Бл** – белый, **Бж** – бледно-желтый, **Бр** – бурый, **Гл** – голубой, **Ж** – желтый, **З** – зеленый, **К** – красный, **Ок** – оранжево-красный, **Рз** – розовый, **С** – синий, **Сз** – серовато-зеленый, **Ср** – серый, **Т** – телесный, **Ч** – черный.

$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{HF}$	$\text{HNO}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{HCN}$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$
-------------------------	-------------------------	-------------	----------------	--------------------------	-------------------------	----------------------	-------------------------	--------------	--------------------------

Сила кислот уменьшается, гидролиз средних солей по аниону усиливается

<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>
------------------------	-----------------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Гидролиз солей по катиону усиливается



Учебник создан на основе базового уровня стандарта среднего (полного) общего образования по химии.

В учебнике изложены теоретические основы общей химии: современные представления о строении атома и природе химической связи; основные закономерности протекания химических процессов, в том числе электролиза, коррозии; общие свойства неметаллов и металлов; научные принципы химического производства и некоторые аспекты охраны окружающей среды.

Учебник содержит материал для непрофильных классов профилированных школ (один час в неделю) и для общеобразовательных школ (два часа в неделю).

Входит в Федеральный перечень учебников, рекомендованных Министерством образования и науки Российской Федерации.



«Русское слово»